JAHRGANG IX NEUE FOLGE LIEFERUNG 1
1931
BAND III

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von
W. BÖTTGER, Leipzig / **F. EMICH**, Graz / **H. EPPINGER**, Freiburg i. Br. / **F. FEIGL**, Wien
H. LIEB, Graz / **F. PREGL †**, Graz / **R. STREBINGER**, Wien / **R. WASICKY**, Wien.

Unter Mitwirkung von:
E. Abderhalden-Halle, **H. V. Arny**-New York, **Y. Asahina**-Tokio, **G. Barger**-Edinburgh, **A. Benedetti-Pichler**-New York, **R. Berg**-Königsberg, **G. Bertrand**-Paris, **W. Biltz**-Hannover, **J. C. Bock**-Milwaukee, **E. M. Chamot**-Ithaca, **O. Dafert**-Wien, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Dubsky**-Brünn, **R. Eder**-Zürich, **S. Edlbacher**-Heidelberg, **R. Ehrenberg**-Göttingen, **G. Embden**-Frankfurt a. M., **H. v. Euler**-Stockholm, **B. Flaschenträger**-Leipzig, **E. Freund**-Wien, **A. Friedrich**-Wien, **O. Fürth**-Wien, **W. Geilmann**-Hannover, **W. C. de Graaf**-Utrecht, **H. Gravestein**-Delft, **H. G. Greenish**-London, **R. Grengg**-Wien, **F. L. Hahn**-Frankfurt a. M., **F. Haurowitz**-Prag, **L. van Itallie**-Leiden, **H. Jansch**-Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-New York, **J. Kisser**-Wien, **G. Klein**-Wien, **H. Kleinmann**-Berlin, **P. D. C. Kley**-Delft, **F. Knoop**-Tübingen, **L. Kofler**-Innsbruck, **J. M. Kolthoff**-Minneapolis, **G. Lunde**-Stavanger, **K. L. Maljaroff**-Moskau, **A. Martini**-Rosario, **A. Mayrhofer**-Wien, **L. B. Mendel**-New Haven, **A. Miolati**-Padova, **H. Molisch**-Wien, **J. M. Nelson**-NewYork, **J. B. Niederl**-New York, **W. Nonnenbruch**-Prag, **F. Paneth**-Königsberg, **J. K. Parnas**-Lemberg, **V. Patzelt**-Wien, **W. Pauli**-Wien, **E. Philippi**-Innsbruck, **L. Pincussen**-Berlin, **D. Prianischnikow**-Moskau, **H. Pribram**-Prag, **K. Rast**-Leverkusen, **P. Rona**-Berlin, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff**-Breslau, **H. Schmalfuß**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **A. Soltys**-Graz, **K. Spiro**-Basel, **E. Starkenstein**-Prag, **W. Stepp**-Breslau, **J. Stoklasa**-Prag, **J. Tillmans**-Frankfurt a. M., **A. Tschermak-Seysenegg**-Prag, **A. Tschirch**-Bern, **A. Viehoever**-Philadelphia, **C. Weygand**-Leipzig, **H. Winterstein**-Breslau, **O. Wintersteiner**-New York, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Inhalt:

	pag.
Fritz Pregl †	I
Satzung der Fritz-Pregl-Widmung	V
Originalabhandlungen:	
J. Donau: Über eine neue Mikro-Waage	1
B. Flaschenträger: Elektrischer Ofen zur Mikroelementaranalyse nach F. Pregl	15
A. Friedrich: Über die quantitative Mikro - Kohlenstoff - Wasserstoffbestimmung nach Fritz Pregl	20
M. Furter: Beitrag zur mikroanalytischen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Quecksilberverbindungen	27
Fr. L. Hahn: Tüpfelreaktion auf Nitrit	31
K. Klanfer: Nachweis der Gerbungsart mineralgegerbten Leders in kleinsten Ledermengen	34
L. Kofler u. H. Hilbck: Über einen neuen Mikroschmelzpunktapparat	38
L. Kofler u. A. Kofler: Über zwei Modifikationen des p-Oxybenzoesäuremethylesters	45
A. Mayrhofer: Über Immersionsflüssigkeiten zur Bestimmung des Brechungsvermögens fester Körper nach dem Einbettungsverfahren	52
P. Metzner: Einfache Einrichtungen zur Fluoreszenzmikroskopie und Fluoreszenzmikrophotographie	72
Referate:	92

Mit 15 Abbildungen im Text und drei Tafeln.

Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Lieferungen von verschiedenem Umfange.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG

Wir empfehlen beiliegenden Prospekt besonderer Beachtung

Institute for mechanical Precision

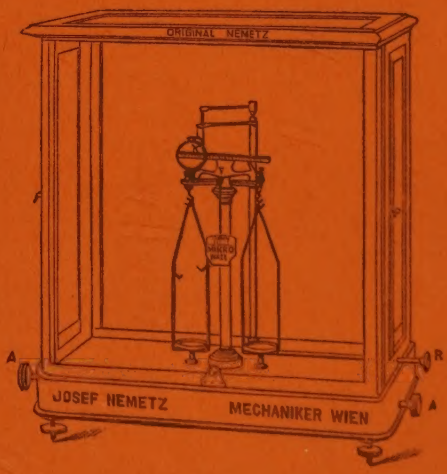
Established 1874 **JOS. NEMETZ** Established 1874

Vienna, V./1, Sonnenhofgasse Nr. 4. Telephon B-26-4-29.

Philadelphia 1221 Archstreet Pa. U. S. A.

Scales of Microchemistry

Scales Mikrohydrostatic



All Laboratory Apparatus and Reagents for microchemistry

Especially Reagents of F. Feigl, Indicators for the Determination of H-Jon Concentrations. Analytical Balances, Automatic Balances **Patent Nemetz,** Rider Carrier **Patent Nemetz,** Analytical Weights for Druggists, Jewelers, Bankers and other Commercial and Scientific Purposes.

Demand Catalogue Nr. 1928.

Band IX NEUE FOLGE 1931

BAND III

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER, Leipzig / F. EMICH, Graz / H. EPPINGER, Freiburg i. Br. / F. FEIGL, Wien
H. LIEB, Graz / F. PREGL †, Graz / R. STREBINGER, Wien / R. WASICKY, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden-Halle, H. V. Arny-New York, Y. Asahina-Tokio, G. Barger-Edinburgh, A. Benedetti-Pichler-New York, R. Berg-Königsberg, G. Bertrand-Paris, W. Biltz-Hannover, J. C. Bock-Milwaukee, E. M. Chamot-Ithaca, O. Dafert-Wien, G. Denigès-Bordeaux, J. Dubsky-Brünn, R. Eder-Zürich, S. Edlbacher-Heidelberg, R. Ehrenberg-Göttingen, G. Embden-Frankfurt a. M., H. v. Euler-Stockholm, B. Flaschenträger-Zürich, E. Freund-Wien, A. Friedrich-Wien, O. Fürth-Wien, W. Geilmann-Hannover, W. C. de Graaf-Utrecht, H. Gravestein-Delft, H. G. Greenish-London, R. Grengg-Wien, F. L. Hahn-Frankfurt a. M., F. Haurowitz-Prag, L. van Italiie-Leiden, H. Jansch-Wien, S. Kakiuchi-Tokio, J. Kendall-New York, J. Kisser-Heid G. Klein-Heidelberg, H. Kleinmann-Berlin, P. D. C. Kley-Delft, F. Knoop-Tübingen, L. Kofler-Innsbruck, J. M. Kolthoff-Minneapolis, G. Lunde-Stavanger, K. L. Maljaroff-Moskau, A. Martini-Rosario, A. Mayrhofer-Wien, L. B. Mendel-New Haven, A. Miolati-Padova, H. Molisch-Wien, J. M. Nelson-New York, J. B. Niederl-New York, W. Nonnenbruch-Prag, F. Paneth-Königsberg, J. K. Parnas-Lemberg, V. Patzelt-Wien, W. Pauli-Wien, E. Philippi-Innsbruck, L. Pincussen-Berlin, D. Prianischnikow-Moskau, H. Přibram-Prag, K. Rast-Leverkusen, P. Rona-Berlin, L. Rosenthaler-Bern, O. Ruff-Breslau, H. Schmalfuß-Hamburg, E. Schmitz-Breslau, N. Schoorl-Utrecht, F. Schulz-Jena, C. Schwarz-Wien, Y. Shibata-Tokio, H. Siedentopf-Jena, E. v. Skramlik-Jena, D. D. van Slyke-New York, A. Soltys-Graz, K. Spiro-Basel, E. Starkenstein-Prag, W. Stepp-Breslau, J. Stoklasa-Prag, K. Thomas-Leipzig, J. Tillmans-Frankfurt a. M., A. Tschermak-Seysenegg-Prag, A. Tschirch-Bern, A. Viehoever-Philadelphia, C. Weygand-Leipzig, H. Winterstein-Breslau, O. Wintersteiner-New York, F. Zaribnicky-Wien, R. Zeynek-Prag.

Mit einem Bildnis, 68 Abbildungen im Text, 11 Tafeln und zahlreichen Tabellen

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1931

INHALTSVERZEICHNIS:

Seite

FRITZ PREGL † I

SATZUNG DER FRITZ-PREGL-WIDMUNG DER AKADEMIE V

LIEB, H., Fritz Pregl zum Gedächtnis 105

A. Originalabhandlungen.

BENEDETTI-PICHLER, A. A., siehe THURNWALD, H., and A. A. BENEDETTI-PICHLER.

BRENNEIS, H. J., Über qualitative Mikroelektrolysen mittels kleiner Elektroden 385

CIMERMAN, CH. et P. WENGER, Sur un procédé microchimique pour le dosage du glucose dans les solutions sucrées et dans l'urine 295

DANGL, F., Beitrag zur Untersuchung von Paraffinen, Stearin und ähnlichen Materialien 333

DENIGÈS, G., Diagnose de „Véronalides" á l'aide de la microcristalloscopie . 316

DERNBACH, W., siehe KOFLER, L. und W. DERNBACH.

DONAU, J., Über eine neue Mikrowaage 1

FEIGL, F., P. KRUMHOLZ und E. RAJMANN, Über einen spezifischen Nachweis des Zirkons 395

FLASCHENTRÄGER, B., Elektrischer Ofen zur Mikroelementaranalyse nach F. Pregl 15

FRIEDRICH, A., Über die quantitative Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nach Fritz Pregl 20

FURTER, M., Beitrag zur mikroanalytischen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Quecksilberverbindungen 27

GOVAERT, F., Contribution à la Détermination Microchimique de l'Azote d'après Pregl (Microdumas) 338

GRIEBEL, C., Über eine Reaktion zum mikrochemischen Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd und von Vanillin 313

HAHN, FR. L., Tüpfelreaktion auf Nitrit 31

HAITINGER, M., Ein lichtstarkes Fluoreszenzmikroskop. Vorläufige Mitteilung 220

HAITINGER, M., Ein lichtstarkes Fluoreszenzmikroskop 430

HAITINGER, M., Versuch einer quantitativen Bestimmung der Farbe und Intensität der Fluoreszenzerscheinungen 441

HILBCK, H., siehe KOFLER, L. und H. HILBCK.

HOLZER, H., siehe STREBINGER, R. und H. HOLZER.

KLANFER, K., Nachweis der Gerbungsart mineralgegerbten Leders in kleinsten Ledermengen 34

KOFLER, L. und W. DERNBACH, Über Vakuumsublimation unter dem Mikroskop 345

Seite

KOFLER, L. und H. HILBCK, Über einen neuen Mikroschmelzpunktapparat 38
KOFLER, L. und A. KOFLER, Über zwei Modifikationen des p-Oxybenzoesäuremethylesters 45
KORENMAN, J. M., Chinolin als mikrochemisches Reagens auf einige Schwermetalle 223
KRAINICK, H. G., siehe LIEB, H. und H. G. KRAINICK.
KRUMHOLZ, P., siehe FEIGL, F., P. KRUMHOLZ und E. RAJMANN.
KUTZELNIGG, A., Mikrochemische und luminiszenzanalytische Untersuchung von Metalloberflächen 360
LIEB, H., Fritz Pregl zum Gedächtnis 105
LIEB, H. und H. G. KRAINICK, Eine neue Mikrobestimmung des Kohlenstoffs durch nasse Verbrennung 367
LINSER, H., Zur Mikroschmelzpunktbestimmung 253
MALJAROFF, K. L., Mikrobestimmung des Kalziums und Magnesiums nebeneinander 132
MARTINI, A., Über den mikrochemischen Nachweis von Natrium mittels Uranylazetat 422
MAYRHOFER, A., Über Immersionsflüssigkeiten zur Bestimmung des Brechungsvermögens fester Körper nach dem Einbettungsverfahren . . . 52
MEADOW, J. R., siehe NIEDERL, J. B., and J. R. MEADOW.
METZNER, P., Einfache Einrichtungen zur Fluoreszenzmikroskopie und Fluoreszenzmikrophotographie 72
MIKA, J., Mikro-acidimetrische Studien I. 143
MILNER, H. W., siehe SMITH, J. H. C., and H. W. MILNER.
MÜLLER, R. H., siehe WILLIAMS, A. S., R. H. MÜLLER and J. B. NIEDERL.
NIEDERL, J. B. and J. R. MEADOW, On organic Ultra Micro-Analysis . . 350
NIEDERL, J. B., siehe WILLIAMS, A. S., R. H. MÜLLER and J. B. NIEDERL.
NIETHAMMER, A., Der mikrochemische Glykosidnachweis unter Hervorhebung der Schwierigkeiten im Gewebe 136
NIEUWENBURG, C. J. VAN, Systematical Qualitative Analysis by Means of Modern Drop Reactions 199
RAJMANN, E., siehe FEIGL, F., P. KRUMHOLZ und E. RAJMANN.
RECKENDORFER, P., Über den Nachweis von Fluor in Pflanzen- und Bodenproben 126
REIF, W., Über Mikrobestimmung des Kupfers mit Salizylaldoxim . . . 424
SMITH, J. H. C. and H. W. MILNER, A new Micro Method for the Ebullioscopic Determination of Molecular Weights 117
STREBINGER, R. und H. HOLZER, Die mikroanalytische Bestimmung des Platins in Legierungen 401
TAMCHYNA, J. V., Untersuchungen über Beziehungen zwischen Reaktionsempfindlichkeit und Molekülgröße bei organischen Reagenzien 229
THURNWALD, H. and A. A. BENEDETTI PICHLER, Gravimetric microanalysis of berillium silicate rocks 324
TRAUTZ, O. R., Contribution to the Micro Dumas Method 300

Seite

VERDINO, A., Eine neue Hohlgranate für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nach Pregl 123

WENGER, P., siehe CIMERMAN, CH. et P. WENGER.

WILLIAMS, A. S., R. H. MÜLLER and J. B. NIEDERL, Quantitative microanalytical determination of certain hydroxy acids by means of the photo-electric cell 269

B. Sammelreferat.

Die Erdalkalimetalle. Von K. HELLER und ZD. STARY 451

C. Referate 92, 174, 242, 521
D. Bücherschau 195, 250, 538
E. Varia 198, 252, 541

SACHREGISTER.

MIKROCHEMIE, Band IX (1931).

(Die *kursiv* gedruckten Schlagwörter betreffen Referate.)

Seite

Aconitin, Mikrochemische Reaktionen auf — (M. Wagenaar) 100

Alizarinsulfosaures Natrium als Reagens auf Alkaloide (L. Rosenthaler) 523

Alkaloidfällungsmittel, Chinizarinsulfosäure (Rufian) als — (L. Rosenthaler) 524

Aluminium, Beiträge zur kolorimetrischen Mikrobestimmung. Bestimmung von Wismut, — und Zink (M. Teitelbaum) 189

Aluminium, Gravimetric microanalysis of berillium silicate rocks. The Separation and Quantitative Determination of Phosphoric Acid and Aluminium (H. Thurnwald and A. A. Benedetti-Pichler) . 326

Ammoniak, Über eine neue empfindliche Reaktion auf Ammoniak (K. G. Makris) 93

Ammoniak, Über die titrimetrische Bestimmung sehr kleiner Mengen von —. Mit besonderer Rücksicht auf Meer- und Süßwasser (S. Kühnel-Hagen) 533

Anilin, Die kolorimetrische Bestimmung von — (A. W. Pamfilow und M. W. Alexeewa) 104

Anissäure, Mikrochemische Beiträge (C. Van Zijp) 178

Anorganische Chemie, Grundzüge der — (L. Wolf) 539

Apomorphin, Mikrochemische Reaktionen auf — (M. Wagenaar) . . 176

Arbutin, Der mikrochemische Nachweis geringer Mengen von — und Ursön in Pflanzen (R. Fischer und E. Linser) 97

Arsen, Die Bestimmung von Arsenverbindungen in beliebigen Gasgemischen (E. Seliwanow) 103

Arzneimittel, Analytisches über neuere Arzneimittel (L. Rosenthaler) 521

Aspirin, Mikrochemische Beiträge (C. Van Zijp) 178

Atochinol, Beiträge zum Nachweis organischer Verbindungen (L. Rosenthaler) 521

Atophan, Mikrochemische Beiträge (C. Van Zijp) 178

Azeton, Über einen neuen, einwandfreien Nachweis von Aceton neben Acetessigsäure im Harn (H. Kaiser und E. Wetzel) 524

Azetylsalicylsäure, Mikrochemische Beiträge (C. Van Zijp) 178

Barbitursäureverbindungen, Über die mikrochemische Erkennung von — (L. van Itallie und A. J. Steenhauer) 525

Barium, Maßanalytische Bestimmung von Baryum durch direkte Titration mit Kaliumchromatlösung (S. Balachowski) 187

Barium, Quantitative Bestimmung des Bariums. Sammelreferat (Z. Stary) 512

Beckesche Methode, Über die Anwendung der Beckeschen Methode bei der pharmazeutischen Untersuchung von Chemikalien (P. Van de Vyvere) 98

Seite

Benzoesäure, Mikrochemische Beiträge (C. Van Zijp) 178

Berberin, Mikrochemische Reaktionen auf — (M. Wagenaar) 99

Betriebslaboratorien, Die — der Metallgießereien und verwandter Betriebe (W. Claus) 538

Biologische Untersuchungen, Tecnica microchemica applicata alle ricerche biologiche e cliniche (L. Condorelli) 251

Blei, Die Fällung von geringen Bleimengen als Bleichromat und ihre genaue kolorimetrische Bestimmung (B. Jones) 95

Blei, Über eine neue Methode der kolorimetrischen Bestimmung von Blei (A. D. Petrow) 183

Bleistaub, Mikrochemische Methoden zur Bestimmung des Bleistaubes in Industriewerken (K. P. Chochrjakow) 184

Blut, Beitrag zur mikrochemischen, mikrospektroskopischen und quantitativen Blutuntersuchung (M. Wagenaar) 176

Borsäure, Mikrochemische Beiträge (C. Van Zijp) 178

Borsäure-Alkohol, Quantitative Untersuchungen über die Borsäure-Alkohol-Flammenreaktion (W. Stahl) 536

Bromide, Der Nachweis von Bromiden durch Tropfenmethode (A. W. Pawlinowa) 248

Cantharidin, Mikrochemische Beiträge (C. Van Zijp) 178

Chemiker-Kalender 1931 196

Chinolin als mikrochemisches Reagens auf einige Schwermetalle (J. M. Korenman) 223

Chlor, Die Methodik der Bestimmung von — in der Luft (W. N. Kolitschewa und R. Teiss) 185

Chlor, Über eine neue Methode der Registrierung des Durchsprungmomentes bei Untersuchung der dynamischen Aktivität der Absorbentien (M. M. Dubinin, L. A. Solowiew und G. K. Schilin) 246

Chlor, Zur Methodik der Bestimmung von kleinen Chlorkonzentrationen (W. N. Kolitschewa und R. W. Teiss) 246

Chrom, Eine neue Methode zur Bestimmung von Spuren von — im Stahl (W. J. Agnew) 537

Chrom, Bestimmung des Chroms im Rubin (W. O. Leary und J. Pabish) 537

CN-Gruppe, Eine Tüpfelmethode zum Nachweis von den Anionen, die CN-Gruppe enthalten (A. Schapowalenko) 101

CNS', Gleichzeitiger Nachweis von Anionen — und $Fe(CN)_6^{\cdots\cdot}$ durch Tropfenmethode (A. W. Pawlinowa und T. N. Bach) 249

Cocain, Mikrochemische Reaktionen auf — (M. Wagenaar) 174

Coramin, Beiträge zum Nachweis organischer Verbindungen (L. Rosenthaler) 521

Cytisin, Beiträge zur Mikrochemie des Cytisins (M. Wagenaar) . . . 174

Dial, Beiträge zum Nachweis organischer Verbindungen (L. Rosenthaler) 521

Seite

Diocain, Beiträge zum Nachweis organischer Verbindungen (L. Rosenthaler) 521

„Direktgrün B", ein neues, sehr empfindliches Reagens auf Kupfer (M. Sisley und M. David) 192

Durchsprungmoment, Über eine neue Methode der Registrierung des Durchsprungmomentes bei Untersuchung der dynamischen Aktivität der Absorbentien (M. M. Dubinin, L. A. Solowiew und G. K. Schilin) 246

Eisen, Bestimmung geringer Eisenmengen durch photochemische und kolorimetrische Methoden (B. S. Sharma) 536

Elbon, Beiträge zum Nachweis organischer Verbindungen (L. Rosenthaler) 521

Elektrischer Ofen zur Mikroelementaranalyse nach F. Pregl (B. Flaschenträger) 15

Empfindlichkeit der Tropfenmethode, Die Abhängigkeit der — von der Papiersorte (A. W. Pawlinowa und T. N. Bach) 249

Erdalkalimetalle, Die —. A. Qualitativer Teil (K. Heller) 451

Erdalkalimetalle, Die —. B. Quantitativer Teil (Z. Stary) 457

Farbe und Intensität von Fluoreszenzerscheinungen, Versuch einer quantitativen Bestimmung der — (M. Haitinger) 441

$Fe(CN)_6^{\cdots}$, Gleichzeitiger Nachweis von Anionen CNS′ und — durch Tropfenmethode (A. W. Pawlinowa und T. N. Bach) 249

Fluor, Über qualitative Bestimmung geringer Mengen — in Silikatmineralien und Gesteinen (J. P. Alimarin) 92

Fluor, Über den Nachweis von — in Pflanzen- und Bodenproben (P. Reckendorfer) 126

Fluoreszenzerscheinungen, Versuch einer quantitativen Bestimmung der Farbe und Intensität von — (M. Haitinger) 441

Fluoreszenzmikrophotographie, Einfache Einrichtungen zur Fluoreszenzmikroskopie und — (P. Metzner) 72

Fluoreszenzmikroskop, Ein lichtstarkes —. Vorläufige Mitteilung (M. Haitinger) 220

Fluoreszenzmikroskop, Ein lichtstarkes — (M. Haitinger) 430

Fluoreszenzmikroskopie, Einfache Einrichtungen zur — und Fluoreszenzmikrophotographie (P. Metzner) 72

Fluoride, Ein Apparat zur Bestimmung von Spuren von Fluoriden nach der Ätzmethode 537

Fumarsäure, Mikrochemische Beiträge (C. Van Zijp) 178

Gerbungsart, Nachweis der — mineralgegerbten Leders in kleinsten Ledermengen (K. Klanfer) 34

Germanium, Zum Nachweis von — (W. Geilmann und K. Brünger) 530

Glykogen, Microchemical Determination of Glycogen and Glucose in Splanchnic Organs and Blood (S. Nakamura) 528

Seite

Glykose, Sur un procédé microchimique pour le dosage du glucose dans les solutions sucrées et dans l'urine (Ch. Cimerman et P. Wenger) 295

Glykose, Microchemical Determination of Glykogen and Glucose in Splanchnic Organs and Blood (S. Makamura) 528

Glykosidnachweis, Der mikrochemische — unter Hervorhebung der Schwierigkeiten im Gewebe (A. Niethammer) 136

Gold, Über den Nachweis von Gold, Palladium und Silber mit Dimethylaminobenzylidenrhodanin (F. Feigl, P. Krumholz und E. Rajmann) 165

Guanin, Mikrochemische Beiträge (C. Van Zijp) 178

Hohlgranate, Eine neue — für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nach Pregl (A. Verdino) 123

Hydrastin, Mikrochemische Reaktionen auf — (M. Wagenaar) . . . 99

Immersionsflüssigkeiten, Über — zur Bestimmung des Brechungsvermögens fester Körper nach dem Einbettungsverfahren (A. Mayrhofer) . . 52

Intensität von Fluoreszenzerscheinungen, Versuch einer quantitativen Bestimmung der Farbe und — (M. Haitinger) 441

Jod, Schnelle kolorimetrische Bestimmung von Jod in Mineralwässern und Solen (L. C. Case) 536

Jod, Die Analyse verdünnter Jodlösungen (H. A. Liebhafsky) . . . 536

Jod, Mikrojodbestimmung im Speisesalz (H. Werner) 536

Jodid, Die Bestimmung von — neben Bromid und Chlorid (Fr. L. Hahn) 192

Jodsäure, Mikrochemische Beiträge (C. Van Zijp) 178

Kadmium, Neue analytische Anwendungen der Reaktion des Ammoniaks auf Resorzin in Gegenwart von Kationen (L. Bey) 193

Kalibestimmungen in sehr verdünnten Lösungen sowie in Bodensäften (M. Wrangel) 187

Kalzium, Über Mikrobestimmung des Calciumions (A. Astruc und M. Mousseron) 94

Kalzium, Mikrobestimmung des Kalziums und Magnesiums nebeneinander (K. L. Maljaroff) 132

Kalzium, Die Bestimmung von Calcium und Magnesium durch Titration in einer Probe (K. L. Maljarow) 245

Kalzium, Quantitative Bestimmung des Calciums. Sammelreferat (Z. Stary) 477

Kalzium, A new Colorimetric method of Ca-estimation in Blood (S. Yoshimatsu) 529

Kationen, Systematischer Gang der quantitativen Analyse mit kleinen Mengen — (A. Scheinkamm) 533

Klinische Untersuchungen, Tecnica microchemica applicata alle ricerche biologiche e cliniche (L. Condorelli) 251

Kobalt, Über zwei empfindliche Farbnachweise für — (E. Eegriwe) . . 186

Seite

Kobalt, Der Nachweis von — als Cäsiumkobaltnitrit (H. Yagoda und H. M. Patridge) 537

Kohlenstoff, Eine neue Mikrobestimmung des Kohlenstoffs durch nasse Verbrennung (H. Lieb und H. G. Krainick) 367

Kohlenstoff und Wasserstoff, Über die quantitative Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nach Fritz Pregl (A. Friedrich) 20

Kohlenstoff und Wasserstoff, Beitrag zur mikroanalytischen Bestimmung von — in organischen Quecksilberverbindungen (M. Furter) 27

Kohlenstoff und Wasserstoff, Eine neue Hohlgranate für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nach Pregl (A. Verdino) . . . 123

Kohlenstoff und Wasserstoff, Über mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes (K. Lindenfeld) 244

Kohlenstoff und Wasserstoff, On organic Ultra Micro-Analysis. Determination of Carbon and Hydrogen on Fractions of a milligram of substance (J. B. Niederl and J. R. Meadow) 350

Kupfer, Zwei empfindliche Reaktionen zum Nachweis von Kupfer und einige Bemerkungen über die Rhodaninprobe auf Silber nach Feigl (J. M. Kolthoff) 95

Kupfer, „Direktgrün B", ein neues, sehr empfindliches Reagens auf Kupfer (M. Sisley und M. David) 192

Kupfer, Eine neue Schnellmethode zur makro- und mikrochemischen Bestimmung des Kupfers (G. Spacu und G. Sucin) 243

Kupfer, Über die Mikrobestimmung des Kupfers mit Salizylaldoxim (W. Reif) 424

Kupfer, Untersuchung zur Reaktion von Spacu. — Volumetrische Bestimmung des Kupfers auf Grund dieser Reaktion (M. J. Golse) 527

Lehrbuch, Kurzes — der analytischen Chemie (W. D. Treadwell) 196, 197

Leuchtreaktionen der Zinnhalogenide und ihre analytische Verwendung (E. Schröder und A. Balandin) 94

Lipojodin, Beiträge zum Nachweis organischer Verbindungen (L. Rosenthaler) 521

Lithium, Der Nachweis und die Bestimmung von kleinen Lithiummengen (E. R. Caley) 95

Magnesium, Die Verwendung von o Dioxyazo p nitrobenzol zum Nachweis für das Magnesiumion (E. W. Engel) 93

Magnesium, Thiodiphenylkarbazid zum Nachweis von — (P. Agostini) 96

Magnesium, Mikrobestimmung des Kalziums und Magnesiums nebeneinander (K. L. Maljaroff) 132

Magnesium, Die Bestimmung von Calcium und — durch Titration in einer Probe (K. L. Maljarow) 245

Magnesium, Quantitative Bestimmung des Magnesiums. Sammelreferat (Z. Stary) 457

Magnesium, Microchemical Determination of — in Blood without Removing Calcium (S. Yoshimatsu) 528

Seite

Magnesium, Gravimetrische, volumetrische und kolorimetrische Bestimmung von Magnesium mit 8 Oxychinolin (W. A. Hough und J. B. Ficklen) 537

Maleinsäure, Mikrochemische Beiträge (C. Van Zijp) 178

Merkuroionen, Tropfreaktion auf — (N. A. Tananajew) 95

Metallgesellschaft, Mitteilungen der — 196

Metalloberflächen, Mikrochemische und lumineszenzanalytische Untersuchung von Metalloberflächen (A. Kutzelnigg) 360

Mikro-acidimetrische Studien I (J. Mika) 143

Mikro-Dumas, Contribution to the Micro-Dumas Method (O. R. Trautz) 300

Mikro-Dumas, Contribution à la Determination Microchimique de l'Azote d'après Pregl (Microdumas. F. Govaert) 338

Mikroelektrolysen, Über qualitative — mittels kleiner Elektroden (H. J. Brenneis) 385

Mikrojodometrie, Zur Frage über — (R. W. Teis) 102

Mikroschmelzpunktapparat, Über einen neuen — (L. Kofler und H. Hilbck) 38

Mikroschmelzpunktbestimmung, Zur — (H. Linser) 253

Mikroskopie, Handbook of Chemical Microscopy (E. M. Chamot and C. W. Mason) 539

Mikrowaage, Über eine neue — (J. Donau) 1

Molekulargewicht, A new Micro Method for the Ebullioscopic Determination of Molecular Weights (J. H. C. Smith and H. W. Milner) . 117

Molekülgröße, Untersuchungen über Beziehungen zwischen Reaktionsempfindlichkeit und — bei organischen Reagenzien (J. V. Tamchyna) 229

Naphthol, Beiträge zum Nachweis organischer Verbindungen (L. Rosenthaler) 521

Natrium, Über den mikrochemischen Nachweis von Natrium mittels Uranylazetat (A. Martini) 422

Nickel, Über den Nachweis und die Bestimmung von — neben viel Kobalt mit Dimethylglyoxim (F. Feigl und H. J. Kapulitzas) 190

Nikotin, Über die Bestimmung kleiner Mengen des freien Nikotins in der Luft von Fabrikräumen der Tabakindustrie (A. J. Burstein) . . . 102

Nikotin, Über die Gegenwart von freiem Nikotin in der Luft der Fabrikräume und über die Vereinfachung der Methodik der Bestimmung desselben (A. J. Burstein) 184

Nitrit, Tüpfelreaktion auf — (T. L. Hahn) 31

Ofen, Elektrischer — zur Mikroelementaranalyse nach F. Pregl (B. Flaschenträger) 15

Oxybenzoesäuremethylester, Über zwei Modifikationen des p-Oxybenzoesäuremethylesters (L. Kofler und A. Kofler) 45

Oxysäuren, Quantitative micro-analytical determination of certain hydroxy acids by means of the photo-electric cell (A. S. Williams, R. H. Müller and J. B. Niederl) 269

Seite

Palladium, Über den Nachweis von Gold, Palladium und Silber mit Dimethylaminobenzylidenrhodanin (F. Feigl, P. Krumholz und E. Rajmann) 165

Paraffine, Beitrag zur Untersuchung von Paraffinen, Stearin und ähnlichen Materialien (F. Dangl) 333

Percain, Beiträge zum Nachweis organischer Verbindungen (L. Rosenthaler) 521

Phenol, Microchemical Determination of Phenols in Blood (Y. Asada) . 528

Phenylchinolincarbonsäure, Mikrochemische Beiträge (C. Van Zijp) . 178

Phosphor, Kolorimetrische Bestimmung des Phosphors und seiner Verbindungen in einem beliebigen Gasgemische (E. Seliwanow) 103

Phosphor, Über die Bestimmung des Phosphors im Blut (A. Jonescu-Matiu) 242

Phosphor, Spektrophotometrische Mikrobestimmung des Phosphors (T. Teorelli) 537

Phosphorsäure, Gravimetric microanalysis of berillium silicate rocks. The Separation and Quantitative Determination of Phosphoric Acid and Aluminium (H. Thurnwald and A. A. Benedetti-Pichler) 326

Pilocarpin, Mikrochemische Reaktionen auf — (M. Wagenaar) . . . 175

Platin, Die mikroanalytische Bestimmung des Platins in Legierungen (R. Strebinger und H. Holzer) 401

Potentiometric Microanalysis (M. Matsui and T. Noda) 527

Praktikum, Mikrochemisches — (F. Emich) 195

Pregl, Fritz Pregl zum Gedächtnis (H. Lieb) 195

Qualitative Analysis, Systematical — by Means of Modern Drop Reactions (C. J. van Nieuwenburg) 199

Quecksilber, Eine spezifische Reaktion auf Hg-Ion (N. A. Tananaew) 185

Quecksilber, Spektralanalytische Untersuchungen zur chemischen Mikroanalyse. X. Mitteilung. Die Verwendung von Hochfrequenz zur Funkenerzeugung; der quantitative Nachweis kleinster Quecksilbermengen (W. Gerlach und E. Schweitzer) 530

Radium, Eine Elektroskop-Einrichtung zum Aufsuchen von verlorenem — (A. S. Eve und J. Katzmann) 537

Reaktionsempfindlichkeit und Molekülgröße, Untersuchungen über Beziehungen zwischen — bei organischen Reagenzien (J. V. Tamchyna) 229

Saccharin, Mikrochemische Beiträge (C. Van Zijp) 178

Salicylsäure, Mikrochemische Beiträge (C. Van Zijp) 178

Sauerstoff, Bestimmung kleiner Mengen Wasserstoff und — in aktiver Kohle (A. Stock, H. Lux und J. W. R. Rayner) 529

Säureüberschuß, Über Indikatoren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der überschüssigen Säure (P. P. Sasanow und W. A. Blinow) 247

Säureüberschuß, Zur Frage über Schwarzanilinfarben nach Prudhomme Verfahren (P. P. Sasanow und N. N. Petrowa) 248

Seite

Schwarzanilinfarben, Zur Frage über — nach Prudhomme-Verfahren (P. P. Sasanow und N. N. Petrowa) 248
Schwefeldioxyd, Die Bestimmung kleiner Mengen von — und Schwefelwasserstoff in Luft bei gemeinsamer Anwesenheit (W. G. Gurewitsch) 102
Schwefelkohlenstoff, Beiträge zum Nachweis von — (F. Feigl und K. Weisselberg) 531
Schwefelwasserstoff, Empfindlichkeit verschiedener Reagenzien für Spuren — (E. C. Truesdale) 96
Schwefelwasserstoff, Die Bestimmung kleiner Mengen von Schwefeldioxyd und — in Luft bei gemeinsamer Anwesenheit (W. G. Gurewitsch) 102
Schwermetalle, Chinolin als mikrochemisches Reagens auf einige — (J. M. Korenman) 223
Schwermetalle, Chinolin als mikrochemisches Reagens auf einige — (J. M. Korenman) 525
Septacrol, Beiträge zum Nachweis organischer Verbindungen (L. Rosenthaler) 521
Silber, Zur Mikrobestimmung des Silbers in oligodynamischen Wässern (C. Egg) 94
Silber, Zwei empfindliche Reaktionen zum Nachweis von Kupfer und einige Bemerkungen über die Rhodaninprobe auf Silber nach Feigl (J. M. Kolthoff) 95
Silber, Über den Nachweis von Gold, Palladium und Silber mit Dimethylaminobenzylidenrhodanin (F. Feigl, P. Krumholz und E. Rajmann) 165
Silber, Mikrochemischer Nachweis von Silber als AgN_3 (R. Uzel) . . . 194
Stearin, Beitrag zur Untersuchung von Paraffinen, Stearin und ähnlichen Materialien (F. Dangl) 333
Stickstoff, Contribution à la Determination Microchimique de l'Azote d'après Pregl (Microdumas) (F. Govaert) 338
Stickstoffoxyde, Über den Nachweis der — in der Luft (J. Korenman) 184
Strontium, Der quantitative spektralanalytische Nachweis von Strontium in Calcium (K. Ruthardt) 191
Strontium, Quantitative Bestimmung des Strontiums. Sammelreferat (Z. Stary) 508
Tee, Hilfsmittel bei der mikroskopischen Charakterisierung verschiedener Teemischungen und ihrer Ersatzstoffe (A. Niethammer) 96
Tellur, Untersuchung von Wismut auf Tellur (H. Töpelmann) . . . 188
Terpentin, Über eine kolorimetrische Bestimmung von Terpentindämpfen in der Luft (J. M. Korenman) 247
Titan, Bestimmung und Trennung des Titans mit Hilfe von o-Oxychinolin (R. Berg und M. Teitelbaum) 92
Tüpfelreaktion auf Nitrit (F. L. Hahn) 31
Tüpfelreaktion, Qualitative Analyse mit Hilfe der Tüpfelreaktionen; theoretische Grundlagen und praktische Ausführung (F. Feigl) . . 250

Seite

Tüpfelreaktion, Systematical Qualitative Analysis by Means of Modern Drop Reactions (C. J. van Nieuwenburg) 199

Ultramikroanalyse, On organic Ultra Micro Analysis. Determination of Carbon and Hydrogen on Fractions of a milligram of substance (J. B. Niederl and J. R. Meadow) 350

Urson, Der mikrochemische Nachweis geringer Mengen von Arbutin und — in Pflanzen (R. Fischer und E. Linser) 97

Vakuumsublimation, Über — unter dem Mikroskop (L. Kofler und W. Dernbach) 345

Vanillin, Über eine Reaktion zum mikrochemischen Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd und — (C Griebel) 313

Véronalides, Diagnose des „Véronalides" à l aide de la microcristalloscopie (G. Denigès) 316

Wasser, Über eine neue Methode zur Bestimmung kleiner und kleinster Wassermengen in Silikaten (E. Dittler und H. Hueber) . . . 192

Wasserstoff, Bestimmung kleiner Mengen — und Sauerstoff in aktiver Kohle (A. Stock, H. Lux und J. W. R. Rayner) 529

Wasserstoffsuperoxyd, Über eine Reaktion zum mikrochemischen Nachweis von — und Vanillin (C. Griebel) 313

Wismut, Beiträge zur kolorimetrischen Mikrobestimmung. Bestimmung von —, Aluminium und Zink (M. Teitelbaum) 189

Wismut, Eine neue Schnellmethode zur makro- und mikrochemischen Bestimmung des Wismuts (G. Spacu und G. Suciu) 243

Wolfram, Kolorimetrische Bestimmung kleiner Wolframmengen (A. Petrowski) 245

Zimtsäure, Mikrochemische Beiträge (C. Van Zijp) 178

Zink, Eine Farbreaktion auf — und die Zusammensetzung des Niederschlages, der bei Einwirkung von $K_4Fe[CN]_6$ auf Zinksalze entsteht (A. Schachkeldian) 101

Zink, Beiträge zur kolorimetrischen Mikrobestimmung. Bestimmung von Wismut, Aluminium und — (M. Teitelbaum) 189

Zink, Microanalysis of Zinc by Means of a Polarograph. Part I. Quantitaty of Zinc in Living Bodies (S. Hattori) 529

Zinn, Die Leuchtreaktion auf — (Fr. L. Hahn) 186

Zinn, Neue analytische Anwendungen der Reaktion des Ammoniaks auf Resorzin in Gegenwart von Kationen (L. Bey) 193

Zirkon, Über einen spezifischen Nachweis des Zirkons (F. Feigl, P. Krumholz und E. Rajmann) 395

Zucker, Über die Bestimmung der reduzierenden — durch die Ferricyankaliummethode (A. Jonescu-Matiu) 242

Zyan, Tropfenmethod zum Nachweis von Anionen, welche die Zyangruppe enthalten (A. Schapowalenko) 93

DRUCK ELIB MÜHL, WIEN, IX. BERGGASSE 31

Am 13. Dezember 1930 starb in Graz
unser treuer Mitarbeiter

FRITZ PREGL

MITBEGRÜNDER UND REDAKTEUR DER
MIKROCHEMIE — NEUE FOLGE

Wir beklagen einen unersetzlichen Verlust und betrauern in tiefstem Schmerz seinen allzufrühen Tod. Er war uns jederzeit ein echter und wahrer Freund, ein leuchtendes Vorbild als Gelehrter, als Kollege und als Mensch — im besten und schönsten Sinne des Wortes.

Wir werden unserem hochverdienten Mitarbeiter und Förderer stets ein dauerndes treues Gedenken bewahren.

Wien, Dezember 1930.

Schriftleitung und Verlag
der
MIKROCHEMIE

Die nächste Lieferung der MIKROCHEMIE soll dem Gedenken FRITZ PREGLS gewidmet sein, seine reiche Gedankenwelt und geniale Begabung zusammenfassen und sein Lebenswerk, durch welches PREGL erst die Möglichkeit zur Lösung zahlreicher wissenschaftlicher Probleme geschaffen hat, eingehend würdigen.

Aus dem

ANZEIGER

DER

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN IN WIEN

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

Jahrgang 1930 Nr. 23

Satzung der Fritz-Pregl-Widmung der Akademie.

(Beschlossen am 20. November 1930.)

Der der Akademie der Wissenschaften in Wien von ihrem korrespondierenden Mitglied Professor Fritz Pregl gewidmete Betrag von Zwanzigtausend Schilling ist als Fritz-Pregl-Widmung gemäß folgenden Satzungen abgesondert zu verwalten.

Satzungen der Fritz-Pregl-Widmung.

1. Die Fritz-Pregl-Widmung wird von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Akademie der Wissenschaften in Wien wie ein gestiftetes Kapital verwaltet.

2. Das Erträgnis der Widmung wird zur Verleihung von Fritz-Pregl-Preisen für ausgezeichnete mikrochemische Arbeiten gemäß folgenden Bestimmungen verwendet.

3. Der Preis kann nur verliehen werden für eine noch nicht preisgekrönte wissenschaftliche Arbeit, welche in

den der Preisverleihung vorangegangenen letzten drei Kalenderjahren veröffentlicht wurde. Die Arbeit soll eine wissenschaftliche Arbeit auf dem Gebiete der Mikrochemie sein. Nur in Ermangelung einer solchen kann der Preis auch für eine chemische Arbeit verliehen werden, deren Durchführung und Vollendung nur durch meisterhafte Beherrschung mikrochemischer Methoden von Seite des betreffenden Forschers möglich war.

Eine Teilung des Preises ist ausgeschlossen.

Wenn eine Arbeitsserie vorliegt, genügt es, daß eine der Arbeiten in die Preisperiode fällt.

4. Der Preis kann im allgemeinen nur an Österreicher verliehen werden. Dabei ist es gleichgültig, ob die Arbeit im In- oder Auslande durchgeführt wurde. Ausnahmsweise können mit diesem Preis auch solche Ausländer bedacht werden, welche ihren wissenschaftlichen Werdegang in Österreich genommen oder die auszuzeichnende Arbeit in Österreich ausgeführt haben.

Wirklichen Mitgliedern der Akademie und korrespondierenden Mitgliedern, welche der jeweiligen Preiskommission angehören, kann der Preis nicht verliehen werden.

5. Der Preis ist alljährlich zu verleihen und soll Eintausend Schilling betragen. Erträgnisse der Widmung, welche den Betrag von 1000 S im Jahr über-

schreiten, sind zum Kapital zu schlagen. Falls das Erträgnis der Widmung in einem Jahr unter 1000 S beträgt, kann die Klasse das passend abgerundete Erträgnis als Preis verleihen oder, falls nur weniger des Preises würdige Arbeiten vorliegen, die Erteilung des Preises in diesem Jahr entfallen lassen. Der dadurch erübrigte Betrag kann dazu verwendet werden, um in den nächsten Jahren das Erträgnis der Widmung auf 1000 S zu ergänzen, oder kann zum Kapital geschlagen werden. Bis zum Ende des Kalenderjahres nicht behobene Preise sind verfallen und sind zur Erhöhung des Kapitals zu verwenden.

6. Zur Vorberatung der Preisverleihung wird jedes Jahr eine aus drei bis fünf Fachmännern (Chemikern oder Vertretern anderer Fächer, falls letztere selbst in größerem Umfang mikrochemisch gearbeitet haben) aus dem Kreis der wirklichen und korrespondierenden Mitglieder der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse bestehende Kommission eingesetzt. Dieser Kommission gehört der Spender der Widmung Professor Fritz Pregl an, solange er nicht etwa wünscht, an der Preiskommission nicht mehr teilzunehmen. Die übrigen Mitglieder der Kommission werden von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse gewählt. Für die Tätigkeit der Kommission gelten die von der

Klasse jeweils für Preiskommissionen getroffenen Bestimmungen.

7. Für Vorbereitung von Verwaltungsangelegenheiten der Widmung setzt die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse im Bedarfsfall eine besondere, aus dem Sekretär der Klasse und Mitgliedern der letzten Preiskommissionen bestehende Kommission ein.

8. Die Preisverleihung wird von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse auf Grund der Anträge der Kommission beschlossen und in der Feierlichen Sitzung der Akademie verkündet.

9. Die Mitglieder der Kommission versehen ihr Amt unentgeltlich.

10. Die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse kann auf Antrag der Preiskommission beschließen, daß der Preis nicht alljährlich, sondern in längeren Zeiträumen zu verleihen ist, wenn infolge geänderter Verhältnisse der Preis nicht mehr eine zeitgemäße Höhe haben sollte. In diesem Fall ist gegebenenfalls auch die Bestimmung in Punkt 3 zu ändern, daß die Arbeiten aus den letzten drei Jahren zu berücksichtigen sind. In gleicher Weise kann eine Erhöhung des Preisbetrages beschlossen werden, falls das Kapital stark angewachsen sein sollte.

Originalabhandlungen.

Über eine neue Mikro-Waage.

Von **Julius Donau.**

(Eingelangt am 28. April 1930.)

Mit den bisher zu mikroanalytischen Versuchen verwendeten Nernst-Waagen waren verschiedene Unannehmlichkeiten verbunden, unter denen die Unproportionalität der Ausschläge, das langsame Zurruhekommen des Balkens und die unbequeme Austarierungsart (die Nernst-Waagen waren für eine bestimmte, unveränderliche Tara gebaut) sich besonders fühlbar machten.

Nach längerem Bemühen ist es Obigem gelungen, eine Waage herzustellen, bei welcher die genannten Übelstände fast ausgeschaltet sind. Die im nachfolgenden beschriebene Waage hat praktisch vollkommen proportionale Ausschläge, sehr rasche Beruhigung des Balkens und gestattet, da man die Belastung innerhalb verhältnismäßig weiter Grenzen verändern kann, ein schnelles Austarieren der Waageschälchen.

Beschreibung der Waage.

Die Waage ist annähernd gleicharmig; deren Balken ist, ähnlich wie bei der bekannten Nernst-Waage, fix aufgehängt. In der schematischen Darstellung (Abb. 1) bedeutet G einen Bügel, zwischen dessen Enden A A ein feiner Faden aus Quarz oder, noch vorteilhafter, ein sehr dünner Wolframfaden (Glühfaden) gespannt ist. Bei B B ist der Balken mittels Schellack oder nach EMICH mit Selen angeklebt. Z ist der Zeiger mit möglichst feiner Spitze. Der Balken kann aus Glas oder Metall, am besten Magnalium oder Duraluminium, verfertigt sein. Im ersten Fall ist der Balken bei D D so weit nach unten gebogen, daß die Enden E E in ungefähre Höhe des Schwerpunktes C des Systems zu liegen kommen. Um

das gleichmäßige Biegen des Balkens zu erleichtern, ist die Biegungsstelle bei D aus dunklem Einschmelzglas gemacht. Bei Me-

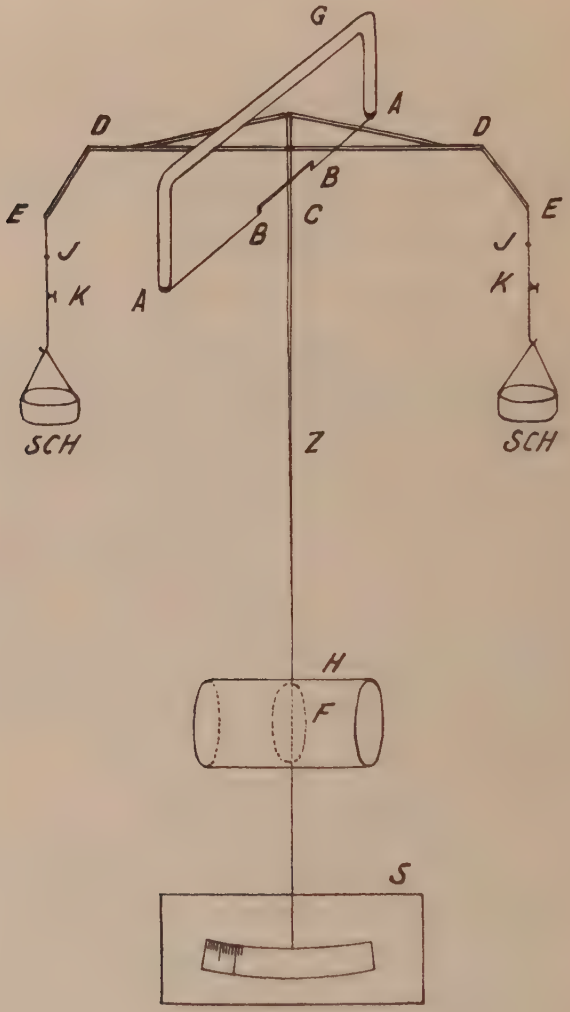


Abb. 1.

tallbalken kann durch kleine Stellschrauben bei D die Höhe der Aufhängepunkte eingestellt und reguliert werden. Bei E E ist je eine Aufhängevorrichtung nach RIESENFELD angebracht (in der

schematischen Darstellung nicht angedeutet). Sie besteht aus einem Bügelchen S (ähnlich wie G), zwischen dessen Enden gleichfalls ein dünner Metall- oder Quarzfaden gespannt ist (vgl. Abb. 2

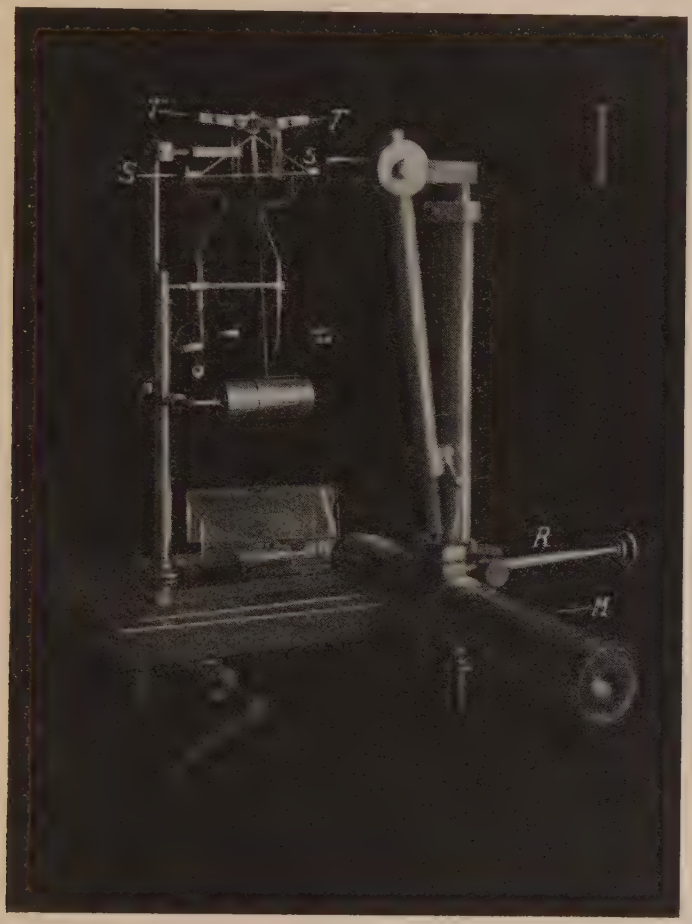


Abb. 2.

und 3). An der Mitte dieser Fäden sind kürzere oder längere Glashäkchen mittels Selen angekittet. An diesen, am besten aus dunklem Glas gezogenen Häkchen werden bei K die Schälchen aufgehängt, die aus Platinfolie bestehen und ein Gewicht von 150 bis 400 mg besitzen können.

Am unteren Teil des Zeigers ist senkrecht zur Schwingungsebene des Zeigers ein sehr dünnes Glimmerscheibchen F angeklebt, welches sich in der Hülse H, der Luftdämpfungshülse, ohne anzu-

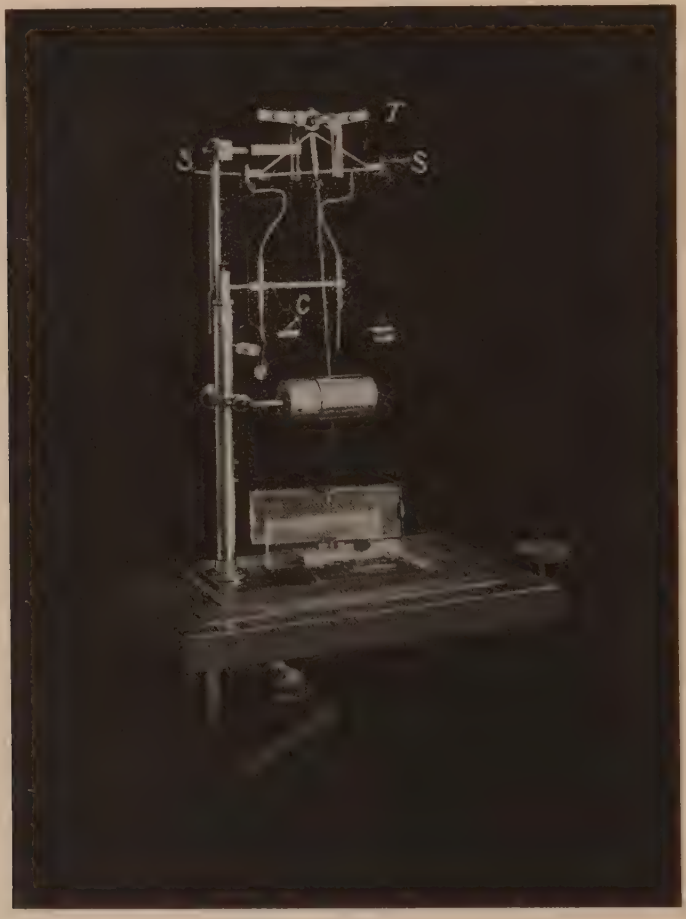


Abb. 3.

stoßen bewegen kann. Der oben erwähnte Bügel G ist aus Glas oder Quarz, weniger vorteilhaft aus Metall, weil ein solcher bei Temperaturschwankungen auf die Spannung des Fadens, an dem der Balken befestigt ist, leicht einen Einfluß ausüben könnte. Der Bügel G ist an der Säule, welche die Arretierungsvorrichtung A

(Abb. 3) trägt, verstellbar angebracht. An der gleichen Säule ist die Dämpfungshülse, die aus zwei ineinandergeschobenen, mit Schlitzen versehenen und an je einem Ende geschlossenen Röhren aus Aluminium oder dergleichen besteht, ebenfalls verstellbar eingerichtet. Die hundertteilige, durchsichtige Skala ist auf einem niederen Halter angebracht und auf diesem nach verschiedenen Richtungen verschiebbar. Die Skala soll eine unbedingt vollkommen gleichmäßige Teilung besitzen, da sonst lästige und zeitraubende Korrektionskurven oder -tabellen unvermeidlich sind. Die gleichmäßigste Teilung zeigten die graverten Skalen von Zeiss, während die geätzten Skalen vielfach eine sehr ungleichmäßige Teilung aufweisen. Die Beleuchtung erfolgt durch Vermittlung eines hinter der Skala angebrachten Spiegels. Als Lichtquelle eignet sich am besten die stabile Deckenlampe.

Der Waagekasten ist aus dicken Spiegelscheiben zusammengekittet und hat an den beiden seitlichen Wänden je eine runde Öffnung, die durch Darüberschieben eines aufgeschliffenen, mit etwas Vaselin eingefetteten Glasscheibchens geschlossen werden kann. Im Waageninneren kann man auch in geeigneter Weise Trockenmittel unterbringen, wodurch das Wägen hygroskopischer Substanzen ermöglicht wird. Zur Ablesung dient das Zeiss'sche Ablesemikroskop für Nernst-Waagen (vgl. Emich, Beiträge zur quantitativen Mikroanalyse, Monatshefte 1915). Um das im Ablesemikroskop befindliche Okularmikrometer mit der Waagenskalenteilung rasch in Übereinstimmung bringen zu können, ist an der Säule, die das Mikroskop trägt, eine einfache Stellschraube R angebracht (Abb. 2).

Instandsetzung der Waage.

Der fertige Balken wird auf den Metallfaden A A so aufgelegt, daß die beiden nach abwärts gebogenen Enden des Querstäbchens B B in einer an diesem befindlichen Nut aufliegen. Diese beiden Enden werden nun mit dem Faden durch Schellack, Selen oder dergleichen fix verbunden. Hierzu genügt eine ganz leichte Berührung mit dem heißen Ende eines Glasstäbchens, an dem sich das Klebemittel im geschmolzenen Zustand befindet. Nach erfolgter Fixierung des Balkens wird der zwischenliegende Teil des Fadens mittels

einer Schere vorsichtig abgeschnitten. Sodann werden die Schälchen eingehängt, austariert und sowohl die Skala als auch das Fernrohr in die richtige Stellung gebracht.

Nun wird eine annähernde Feststellung der Empfindlichkeit vorgenommen, indem man ein bekanntes, entsprechend geringes Gewichtchen (Draht) auf das Wägungsschälchen (rechts) auflegt und die Ausschlagsdifferenz bestimmt. Die Dämpfung ist zunächst noch nicht eingeschaltet. Durch Ankleben von Selen an das Glimmerscheibchen oder dem Zeiger läßt sich die Empfindlichkeit stark verringern, während man dieselbe dadurch erhöhen kann, daß man das Glimmerscheibchen etwas nach oben verlegt.

Wenn die Waage ungefähr auf die gewünschte Empfindlichkeit gebracht ist, wird die Dämpfungshülse so eingestellt, daß das Glimmerscheibchen darin ohne jegliche Berührung mit den Wänden hin- und herschwingen kann. Zufolge der Dämpfung kommt der Zeiger, je nach der Schwere des Balkens, in etwa fünf bis zehn Sekunden zur Ruhe. Bei den Nernst-Waagen dauern die Schwingungen des Zeigers erheblich länger, so daß eine Ablesung in der Ruhelage erst nach zwei bis fünf Minuten möglich ist.

Die Waage selbst soll an einem möglichst erschütterungsfreien Ort aufgestellt sein, um ein sicheres Ablesen der Zeigerstellung zu ermöglichen. Am besten ist eine Konsole an einer zur Straße quergelegenen Wand; als Unterlage hat sich eine etwa $^1/_2$ cm starke Bleiplatte gut bewährt.

Die Konstanz des Nullpunktes ist eine befriedigende; nur bei Verwendung schwerer Balken, z. B. über $^3/_4$ g (das gewöhnliche Gewicht beträgt 300 bis 400 mg), wurde manchmal eine geringe Schwankung festgestellt. Durch Benützung eines Kontrollschälchens, das leicht in der Waage untergebracht werden kann (C, Abbildung 3) und vor jeder Wägung gut ausgeglüht werden muß (zur Beseitigung etwa hineingeratenen Staubes und dergleichen), läßt sich der Fehler leicht beseitigen. Überhaupt empfiehlt es sich, die Nullstellung öfters zu prüfen, besonders wenn zwischen mehreren zusammengehörenden Wägungen ein größerer Zeitraum liegt. Zufällige Verschiebungen durch Anstoßen an die Waage, Einfallen von Staub und dergleichen in die Schälchen oder auf den Balken können immerhin leicht vorkommen.

Prüfung der Waage auf Empfindlichkeit und Proportionalität der Ausschläge.

Die Empfindlichkeit der Waage ist bei Anwendung verschieden schwerer Taraschälchen zunächst meistens ungleich. Auch bei gleichbleibender Tara sind die Ausschläge den Belastungen in der Regel nicht proportional. Die Ursache dieser und jener Ungleichheit liegt in der noch unrichtigen Lage der Punkte E (der Angriffspunkte der Last) in bezug auf den Schwerpunkt des Systems.

Zur Erzielung einer für praktische Zwecke genügend gleichen Empfindlichkeit wägt man ein und denselben Draht einmal auf einem austarierten Schälchen von z. B. 150 mg Gewicht, dann wieder auf einem ebenfalls austarierten, etwa 400 mg schweren Schälchen. Die Waage zeigt nun bei der größeren Belastung eine größere oder geringere Empfindlichkeit im Vergleich zur kleineren Belastung, je nach der Lage der Aufhängepunkte E in bezug auf den Schwerpunkt C (Abb. 1). Durch vorsichtiges Heben oder Senken der Punkte E resultiert nach einigen Versuchen eine fast gleiche Empfindlichkeit. So wog ein Draht nach einer solchen Versuchsreihe bei einem Taragewicht von 150 mg 85,44 Skalenteilstriche und bei einem Taragewicht von zirka 400 mg 85,47 Teilstriche, eine Übereinstimmung, die bereits innerhalb der Ablesefehler[1]) liegt.

Um eine solche auf empirischem Wege liegende Herstellung der Proportionalität der Waage des näheren zu beleuchten, sei folgende Versuchsreihe angeführt.

Versuch	Gewicht des Versuchsdrahtes bei einer Tara von 150 mg	400 mg	Differenz	Bemerkung
1.	84,16[2])	76,75	+ 7,41	Endpunkte E heben
2.	89,15	85,85	+ 3,30	„ weiter heben
3.	92,60	93,32	— 0,72	„ etwas senken
4.	89,66	88,60	+ 1,06	„ wieder wenig heb.
5.	91,06	91,03	+ 0,03	Proportionalitätsgrad genügend

[1]) Der Okularmikrometer gestattet, Zwanzigstel der Skalenstriche abzulesen; wenn man noch halbe oder drittel Mikrometerteilstriche schätzt, so kann man etwa ein Fünfzigstel der Skalenstriche noch als genau angeben.

[2]) In Teilstrichen der Waagenskala.

Die Endpunkte E liegen beim Versuch 1 in bezug auf den Schwerpunkt zu t i e f, daher ist der Ausschlag wegen der größer gewordenen Unempfindlichkeit bei der größeren Tara zu n i e d r i g. Die Punkte E müssen daher gehoben werden. Dies geschieht, wie bereits erwähnt, beim Glasbalken durch vorsichtiges Erweichen der Punkte DD mittels einer kleinen Stichflamme oder beim Metallbalken durch Lockerung der kleineren Stellschrauben S (Abb. 2, 3). In beiden Fällen muß der Balken vorher gut fixiert werden, zum Beispiel durch Einklemmen in die herablaßbaren Bügel T (Abb. 2). Damit die Enden E nicht herabsinken, müssen sie beim Erweichen der Einschmelzglastelle D, bezw. bei der Lüftung der Schrauben S schwach unterstützt und dann entsprechend gehoben werden.

Beim Versuch 3 liegen die Aufhängepunkte schon zu h o c h, weshalb der Ausschlag bei der kleineren Tara g e r i n g e r ist als bei der großen. Denn bei der letzteren ist die Empfindlichkeit wegen der Erhöhung des Schwerpunktes gewachsen. Die Endpunkte oder bei geringer Differenz wie bei Versuch 3 einer derselben muß daher etwas gesenkt werden. Dies geschieht in ähnlicher Weise wie eben angegeben.

Wenn auf die vorstehende Art die Abweichungen der Gewichtsausschläge bei großer und kleiner Belastung auf die Kleinheit der Ablesefehler herabgedrückt wurden, so ist es klar und wurde durch zahlreiche Versuche bestätigt, daß auch innerhalb des Skalenbereiches weitgehende Proportionalität der Ausschläge herrscht.

Um das letztere experimentell zu erweisen, kann man in bekannter Weise z. B. so verfahren, daß man etwa vier annähernd gleich schwere Drähtchen, die, zusammengenommen, ungefähr dem Skalenbereich entsprechen, zuerst einzeln, dann zu zweien usf. wägt und die durch Ablesung erhaltenen Gewichtsziffern vergleicht mit den durch Addition der Einzelgewichte erhaltenen Zahlen.

So wurden beim Balken I (vgl. später) folgende Resulate erhalten:

1.	Draht	wog	23,65	Teilstriche
2.	„	„	20,30	„
3.	„	„	24,10	„
4.	„	„	20,08	„

1. und 2. Draht wogen	43,99	Teilstriche	(berechnet	43,95)
1., 2. u. 3. „	„	68,08	„	(	„	68,05)
Alle vier Drähte	„	88,17	„	(	„	88,15)

In der guten Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den berechneten zeigt sich die praktisch vollkommen genügende Proportionalität der Ausschläge. Man hat es bei der beschriebenen Waage nicht nötig, Korrektionskurven oder -tabellen anzulegen, wie dies bei den Nernst-Waagen sich meist als unvermeidlich erwies. Im übrigen waren diese Korrektionskurven schon bei ihrer Herstellung mit dem Fehler behaftet, daß auch die kleineren Einzelgewichte, genau genommen, nicht richtig waren, sondern auch bereits einer Korrektion bedurften, die man aber nicht mehr ermitteln konnte. Daher ergaben sich bei noch so sorgfältig justierten Nernst-Waagen mit möglichst genau ermittelten Korrektionskurven oft Ablesefehler bis zu 0,2% des Ausschlages.

Ausführung der Wägungen.

Die Wägungen erfolgen im allgemeinen in der gleichen Weise wie bei den Nernst-Waagen. Nur ist das Austarieren weit einfacher, indem man die Tara nicht beim Wägungs- oder Filterschälchen anzubringen braucht, sondern wie bei gewöhnlichen Waagen auf das zweite Schälchen legt.

Um auch Wägungen ausführen zu können, deren Größe mehr oder weniger über den Bereich der hundertteiligen Skala liegen, bedient man sich eines, gegebenenfalls[3]) (für drei, vier Skalenbereiche) mehrerer Drähte von bekanntem Gewicht in Skalenteilen (einer z. B. wog 90,56 Skalenteile), die als Gegengewicht am anderen Schälchen angehängt oder aufgelegt werden und deren Skalenwert bei der Wägung wie ein Gewicht in Anrechnung gebracht wird (vgl. z. B. Versuchsreihe A, 6).

Im nachfolgenden ist eine Reihe von Bestimmungen angeführt, die mit der neuen Waage ausgeführt wurden. Es wurden hierbei sowohl verschieden schwere Balken als auch verschiedene Empfind-

[3]) In diesem Fall ist es nötig, den einzelnen Drähten zur Unterscheidung verschiedene Formen zu geben.

lichkeiten in Betracht gezogen. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die Genauigkeit der Wägungen selbst für sehr subtile Bestimmungen (z. B. A, b) zufriedenstellend ist, während man bei den Versuchen mit der Nernst-Waage meist keine so befriedigenden Resultate erhielt.

A. Versuche mit dem Balken I.

Das Gewicht des Balkens betrug zirka 400 mg.

Die Empfindlichkeit der Waage betrug 0,059 mg pro Teilstrich. Der Balken kam nach etwa sechs Sekunden zur Ruhe.

a) Wasserbestimmung im Chlorbarium ($BaCl_2 + 2\,H_2O$). Die Substanz wurde im grobgepulverten Zustand bei zirka 130° durch einige Minuten erhitzt, im Mikroexsikkator erkalten gelassen (etwa eine Minute) und sodann auf die Waage gebracht. Die Erhitzung geschah in einem zirka 0,006 mg dicken Platinfolienschälchen, das vorher auf der Waage austariert wurde.

Gewicht in Skalenteilen vor der Entwässerung	nach der Entwässerung	Wassergehalt in Prozenten gefunden	berechnet
43,22	36,90	14,62	14,73
78,57	67,19	14,60	
98,95	84,50	14,60	
51,95	44,35	14,63	
52,79	45,08	14,61	

b) Wasserbestimmung im Gips ($CaSO_4 + 2\,H_2O$). Die Substanz (Mineral aus Thüringen) wurde α im grobgepulverten, β im feinstgepulverten Zustand entwässert. Die Versuchsreihe γ bezieht sich auf die feinstgepulverte Substanz nach dreiwöchigem Liegen an der Luft. Aus α und β ist ersichtlich, daß der Gips durch feinstes Pulverisieren etwas Wasser verliert, dasselbe aber bei längerem Liegen an der Luft wieder aufnimmt[4]) (γ). Zur Entwässerung wurde die im Folienschälchen befindliche, gewogene Substanz auf

[4]) Vgl. Steiger (Bull. U. St. Geol. Surv 413, p. 33—36; Ztschr. f. Krist. und Min. 52, p. 81—82; C. 1913, I, 1460).

einem Platinblech oder, besser, Quarzdeckel vorsichtig bis zur Gewichtskonstanz zur schwachen Rotglut erhitzt.

	Gewicht in Skalenteilen vor der Entwässerung	nach der Entwässerung	Wassergehalt in Prozenten gefunden	berechnet
α	81,05	64,15	20,85	20,93
	86,94	68,80	20,87	
	92,24	73,05	20,80	
	381,96[5])	302,26	20,87	
	97,40	77,08	20,86	
	161,41	127,81	20,82	
β	60,70	48,30	20,43	
	228,38	181,80	20,40	
	52,68	41,93	20,41	
	83,40	66,38	20,41	
γ	106,10	84,00	20,83	
	169,48	134,06	20,90	
	246,32	194,96	20,85	
	88,35	69,91	20,87	

B. Versuche mit dem Balken II.

Das Gewicht des Balkens betrug zirka 300 mg.

Die Empfindlichkeit der Waage war 0,0247 mg pro Teilstrich. Die Ablesung war in zirka vier Sekunden nach erfolgter Desarretierung möglich.

a) Wasserbestimmung im Gips (grobgepulvertes Mineral).

Gewicht in Skalenteilen vor der Entwässerung	nach der Entwässerung	Wassergehalt in Prozenten gefunden	berechnet
79,00	62,50	20,88	20,93
84,62	66,95	20,88	
67,60	53,50	20,86	
99,94	79,10	20,85	

[5]) Da die Skala nur 100 Teilstriche hat, mußten, wie bereits oben bemerkt, Hilfsgewichte, in diesem Falle drei, in Anspruch genommen werden, deren Skalenwerte zum Skalenausschlag addiert wurden.

b) Rückstandsbestimmungen im MOHR'schen Salz ($(NH_4)_2SO_4 . FeSO_4 . 6H_2O$).

Die im Folienschälchen befindliche Substanz wurde auf der üblichen Unterlage allmählich bis zur Rotglut erhitzt und bei dieser Temperatur bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Gewicht in Skalenteilen vor dem Glühen	nach dem Glühen	Rückstand (Fe_2O_3) in Prozenten gefunden	berechnet
97,06	19,85	20,45	20,37
100,00	20,45	20,45	
67,91	13,90	20,47	
72,01	14,73	20,45	
26,01	5,32	20,45	
85,03	17,41	20,47	

c) Rückstandsbestimmung im Natriumammoniumsulfat, $NaNH_4SO_4 + 2H_2O$. Die Substanz wurde wie das MOHR'sche Salz behandelt. Entgegen den Angaben in DAMMER's Handbuch der anorg. Chemie, B. II_2, p. 268, bildet sich anscheinend zunächst saures Natriumsulfat, welches nach drei bis fünf Minuten langem Glühen ins normale Salz übergeht.

Gewicht in Skalenteilen vor dem Glühen	nach dem Glühen	Rückstand (Na_2SO_4) in Prozenten gefunden	berechnet
69,59	28,60	41,10	41,04
115,90	47,50	40,99	
26,55	10,90	41,05	

C. Versuche mit dem Balken III.

Das Balkengewicht war zirka 800 mg.

Die Empfindlichkeit der Waage betrug 0,03 mg pro Teilstrich. Der Balken kam nach etwa 10 Sekunden zum Stillstand. Bei diesem relativ schweren Balken sind öfter Nullpunktschwankungen bis zu $^1/_{20}$ Teilstrich beobachtet worden.

a) Wasserbestimmung im Gips (grobgepulvert).

Gewicht in Skalenteilen vor dem Entwässern	nach dem Entwässern	Wassergehalt in Prozenten gefunden	berechnet
47,83	37,83	20,90	20,93
73,65	58,30	20,84	
97,70	77,33	20,85	
104,01	82,33	20,85	
81,61	64,57	20,88	

b) Rückstandsbestimmung im Quecksilberoxydulchromat, Hg_2CrO_4.

Die feingepulverte Substanz wurde wie gewöhnlich ins austarierte Platinfolienschälchen eingewogen und am Platinblech oder Quarzdeckel bis zur Gewichtskonstanz der Rotglut ausgesetzt. Dauer der Bestimmung zirka zwei Minuten.

Gewicht in Skalenteilen vor dem Glühen	nach dem Glühen	Rückstand (Cr_2O_3) in Prozenten gefunden	berechnet
287,55	40,21	13,99	13,99[6])
112,02	15,62	13,95	
65,47	9,16	13,99	
337,53	47,00	13,93	

Die vorliegende Arbeit wurde zum Großteil im Laboratorium für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule in Graz, sodann mit Unterstützung der Akademie der Wissenschaften in Wien in einem Privatlaboratorium weitergeführt und schließlich im Laboratorium des Instituts für Biochemie und Mikrobiologie der Technischen Hochschule Graz fertiggestellt.

Die Waage befindet sich im letztgenannten Institut in ständiger Verwendung und erweist sich daselbst, besonders für Rückstandsbestimmungen, als besonders brauchbar. So ist es z. B. gelungen, gerade für spektrale Untersuchungen von Bakterienfarbstoffen

[6]) Mit Berücksichtigung des Umstandes, daß das Präparat zufolge des Waschens mit Quecksilberoxydulnitrat einen kleineren Rückstand gibt, als die Formel verlangt.

genau definierte Lösungen derselben zu erhalten, welche eine einwandfreie Herstellung der Extinktionskoeffizienten ermöglichten, obwohl minimale Mengen dieser Farbstoffe zur Verfügung standen. Auch in der Nahrungsmittelchemie wird sich diese Waage für verschiedene Untersuchungen als sehr tauglich erweisen.

Elektrischer Ofen zur Mikroelementaranalyse nach F. Pregl.

Von **Bonifaz Flaschenträger.**

Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Leipzig.

(Eingelangt am 1. Oktober 1930.)

1928 wurde von mir ein Verbrennungsofen der Firma W. C. Heraeus[1]) beschrieben, der zur Beobachtung der Verbrennungsvorgänge im Rohr aufklappbar und nach der Seite und nach rückwärts verschiebbar ist[2]).

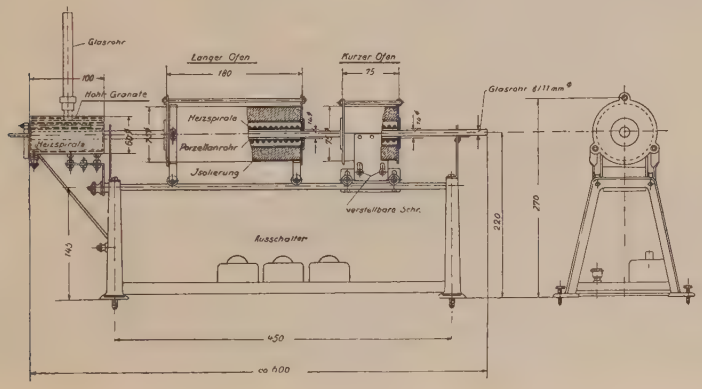


Abb. 1.

Inzwischen konnten wir den Ofen weitgehend vereinfachen.

Der Lange-Ofen bleibt ja bei den Mikrobestimmungen von C, H, N, S und Halogen nach F. PREGL immer unverändert stehen.

---

[1]) Ztschr. f. angew. Chem. **41**, 840 (1928).

[2]) Andere elektrische Mikroverbrennungsöfen sind mir in der Zwischenzeit nicht bekanntgeworden.

Bei elektrischer Beheizung ist nur eine zirka 5 cm weite Horizontalverschiebung in Richtung des kurzen Ofens notwendig, um etwaig unverbrannte Substanzanteile völlig zu veraschen. Bei eingestellter Rotglut bleibt die Temperatur so weitgehend konstant, daß eine Kontrolle durch Aufklappen des Ofens unnötig ist. Deshalb verwenden wir neuerdings einen einfachen Rundofen, ganz analog dem Makroverbrennungsofen von W. C. Heraeus. Damit vereinfacht sich aber die kostspielige Beheizung durch Stäbe mit Platinspiralen durch die viel billigere, dauerhaftere und besser wärmeisolierende Rundwicklung mit Platinfolie. Die Temperatur verteilt sich dabei gleichmäßiger gegenüber dem aufklappbaren Ofen. Die Kontrolle der Rotglut ist trotzdem noch gut möglich, weil man von der Seite noch hinreichend gut in das glühende Heizrohr sehen kann.

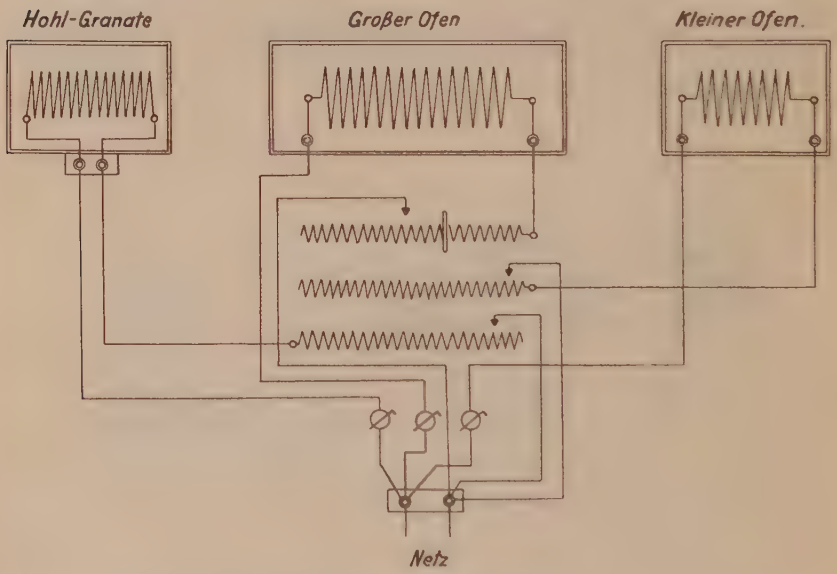


Abb. 2

Die Ergebnisse mit dem langen Ofen waren so gut, daß wir uns entschlossen, auch den kurzen Ofen als Rundbrenner zu bauen. Unser Bedenken, daß die Substanzbeobachtung unmöglich wird, war unbegründet, da der Ofen horizontal verschieblich ist, die meisten Substanzen vor dem Verschwinden des Schiffchens in

der Heizröhre herausdestillieren und man außerdem auch noch 1 cm gut in die glühende Heizröhre sehen kann. Die zweite Schwierigkeit war das zu langsame Auskühlen des Rundofens. Es zeigte sich aber, daß dies keinen Schaden bringt, auch bei der Analyse flüchtiger Substanzen. Nach Beendigung der Substanzverbrennung rückt man den ausgeschalteten kurzen Ofen 2 cm vor das Pt-Schiffchen, so daß die Rohrstelle, wo das Schiffchen sitzt, während des Luftdurchleitens genügend Zeit hat, auszukühlen. Schiebt man dann bei der nächsten Analyse das neue, beschickte Schiffchen rasch durch den noch etwas warmen, kurzen Ofen, so kommt

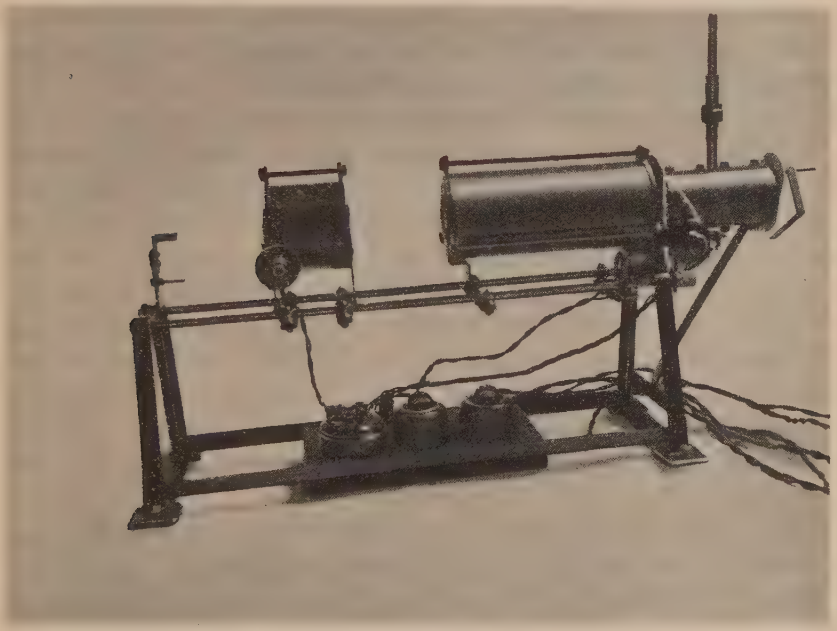


Abb. 3.

z. B. eine Substanz mit Sm. P. 45° gar nicht zum Schmelzen. Das Verbrennen der Substanz vollzieht sich ganz analog dem Arbeiten mit Gas oder mit dem alten elektrischen Ofen[3]). Zuerst heizt man zur sichtbaren Rotglut an und schiebt dann den Ofen vorsichtig vor. Die langsam vorrückende, in sich geschlossene, 5 cm lange

[3]) Die Abschirmung strahlender Wärme ist praktisch vollständig erreicht.

Feuerwalze verhindert viel besser als bisher das Zurückschlagen. Bei der Gasbeheizung hat im allgemeinen der Bunsenbrenner anfangs lediglich die Aufgabe, die Substanz aus dem Pt-Schiffchen herauszudestillieren und in Dampfform nach vorne zum Langbrenner zu treiben. Bei zu raschem Erwärmen streichen Substanzdämpfe über den Bunsenbrenner hinweg nach rückwärts und mischen sich mit Sauerstoff. Bei der elektrischen Beheizung können sich explosive Sauerstoffdampfgemische nach rückwärts gar nicht ansammeln, da sie sofort verbrennen, sobald sie zurückzusteigen anfangen. Diese Tatsache erhöht die Sicherheit der Substanzverbrennung gegenüber der Gasbeheizung wesentlich. Vieles Hin- und Herschieben des kurzen Ofens ist auch hier unnötig. Am besten ist ein optimales, langsames Vorrücken, mit dessen Mechanisierung wir beschäftigt sind.

Die Hohlgranate ist ebenfalls jetzt rund gewickelt. Sie ist mit Flügelschrauben stabil befestigt und doch leicht abnehmbar, z. B. für die N-, S- und Halogenbestimmung. Die Länge von 10 cm hat sich bei Verwendung von Bleisuperoxydasbest als Rohrfüllung weiterhin bewährt. Wir haben den Bügel, der zum völligen Austreiben des Wassers dient, mit zwei 0,7 cm breiten, 8 cm langen, winkelig gebogenen Kupferzungen versehen, die ein günstiges Temperaturgefälle gewährleisten, so daß das Nachhelfen mit angewärmter Pinzette fast ganz unnötig geworden ist, auch bei einem H-Wert von 12%. Versuche, die Hohlgranate durch eine Granate mit konstanter Temperatureinstellung zu ersetzen, sind im Gang.

Bei längerem Arbeiten ist es unvermeidlich, daß sich das Verbrennungsrohr aus Supremaxglas etwas durchbiegt. Um ein Festklemmen zu verhüten, haben wir die lichte Weite der Ofenporzellanrohre auf 14 mm und der Bohrung der Granate auf 12 mm festgelegt. Dreht man das Rohr von Zeit zu Zeit, so läßt sich das Festklemmen mit Sicherheit vermeiden. 300 Analysen konnten wir bisher mit nur zwei Verbrennungsrohren aus Supremaxglas ohne jede Störung ausführen. Kennt man einmal die Einstellung der Widerstände, so gelingt die Temperatureinstellung sehr rasch gegenüber der Gasheizung, bei der oft schwankender Gasdruck stört. Der Ofen besitzt eine Gesamtenergieaufnahme von etwa 1200 Watt. Davon verbraucht die Hohlgranate etwa 100 Watt,

der große Ofen etwa 800 und der kleine Ofen etwa 300 Watt.

Die Konstruktion und die Schaltung ist aus den Abbildungen ersichtlich.

Die Firma W. C. Heraeus, G. m. b. H., elektrische Abteilung, Hanau a. M., hat den Ofen gebaut und hat mir mit ihrer reichen konstruktiven Erfahrung und bereitwilliger Berücksichtigung meiner Vorschläge stets hilfreich zur Seite gestanden, wofür ich ihr vielmals danke.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Arbeitsweise mit dem elektrischen Ofen sich in keinem wesentlichen Punkte von der von F. Pregl beschriebenen Methodik für C-, H-, N-, S- und Halogenbestimmung unterscheidet und doch die Unbequemlichkeiten der Gasheizung, wie Wärmestrahlung und Wasserdampfbildung, beseitigt. Gerade der Feuchtigkeitsgehalt der Luft ist nach den Beobachtungen von M. Furter und F. Hernler[4]) für die Kohlenstoffwerte bedeutsam.

[4]) Mikrochem., Emich-Festschrift 1930, 148.

Über die quantitative Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nach Fritz Pregl[1]).

Von **A. Friedrich.**

Aus dem Institut für angewandte medizinische Chemie der Universität Wien

(Eingelangt am 3. Juni 1930.)

In der vor sieben Jahren veröffentlichten Untersuchung[2]) über die quantitative Mikro-Kohlen-Wasserstoffbestimmung wurde über einige Fehlermöglichkeiten bei dieser Bestimmung berichtet. Es handelte sich neben anderen in erster Linie um die Berücksichtigung der Reinheit der Gase, welche bei dieser Bestimmung keine unwesentliche Rolle spielt. So konnte eindeutig gezeigt werden, daß der Sauerstoff Ursache zu hoher Gewichtszunahmen der Absorptionsapparate im Blindversuch wurde, da der analoge Versuch mit Luft allein die zulässige Gewichtskonstanz der Apparate ergab.

Im Zusammenhang dieser Beobachtung wurde eine Reinigung des Gases in der Weise vorgenommen, daß dasselbe zunächst über glühendes Kupferoxyd geleitet wurde, um alle organischen Anteile zu verbrennen, und dann erst im Gasometer aufgefangen. Mit dem so gereinigten Sauerstoff konnte selbst bei zeitlich lang ausgedehnten Blindversuchen die erforderliche Gewichtskonstanz der Absorptionsapparate erreicht werden.

Diese Reinigung des Sauerstoffes war früher nicht erforderlich gewesen und wir versuchten, wieder Sauerstoff zu erhalten, der dieser Vorbehandlung nicht bedarf. Das Wiener Industriegaswerk erklärte uns, daß der Sauerstoff in seiner Reinheit nicht immer gleich sei, und zwar hänge dies zusammen mit der Zeitdauer,

[1]) Die quantitative organische Mikroanalyse, Verlag J. Springer, Berlin 3. Aufl. 9130.

[2]) Ztschr. f. angewandte Chem., **36**, 481 (1923).

welche die Apparaturen in Betrieb sind. Als reinstes Gas hat uns die genannte Firma einen Sauerstoff angeboten, welchen sie als 99,9%igen bezeichnet. Dieser Sauerstoff hatte sich (ohne jede Vorbehandlung) für Zwecke der quantitativen Mikro-Kohlen-Wasserstoffbehandlung als vorzüglich erwiesen und wird nun seit mehr als sechs Jahren mit bestem Erfolg verwendet.

In den letzten Jahren wurde von F. Böck und K. Baucourt[3]) ein sehr sinnreiches und handliches Apparatchen geschaffen (kleines, mit Platinasbest gefülltes, elektrisch heizbares Katalysatorröhrchen), welches zwischen Dreiweghahn und Blasenzähler eingeschaltet wird und sämtliche organische Verunreinigungen der Gase zu Kohlendioxyd und Wasser verbrennt, ehe sie in die Waschvorrichtung gelangen. Dieser Apparat ist als ständiger Bestandteil der Verbrennungsapparatur gedacht, wird mit letzterer gleichzeitig in Betrieb gesetzt und erfordert keine wie immer geartete Vorbehandlung der Schläuche oder Gase. Er ermöglicht die Durchführung lang ausgedehnter Blindversuche oder Verbrennungen ohne fehlerhafte Gewichtszunahme der Absorptionsapparate. Darin liegt zweifellos ein großer Vorteil, da man bei allen schwer verbrennbaren Substanzen oder solchen, deren Verhalten beim Verbrennen man nicht kennt, eine speziell langsame Verbrennung durchführen kann, wodurch Fehlanalysen, bezw. Substanzverlust ausgeschaltet werden.

Wenn wir auch bisher mit vorbehandelten Schläuchen und den uns zur Verfügung stehenden reinen Gasen ohne das Katalysatorröhrchen auskommen konnten, so halte ich für alle jene Fälle, in welchen im Blindversuch (mit mindestens 50 ccm Sauerstoff und 100 ccm Luft) die zulässige Gewichtszunahme der Absorptionsapparate nicht erzielt werden kann, dasselbe für unentbehrlich.

Seit der Berücksichtigung der Reinheit der Gase und gelegentlichem Ausdämpfen der Zuleitungsschläuche wurden Fehlergebnisse in der quantitativen Mikro-Kohlenstoffbestimmung nicht mehr beobachtet. Die zahlreichen Analysen, die in den letzten sechs Jahren zum Teil von mir, zum Teil von Praktikanten ausgeführt wurden, die in unserem Institute diese Bestimmung erlernten, ergaben durchgehend sehr gut stimmende Kohlenstoffwerte.

[3]) Mikrochemie, **6**, 133 (1928).

Weniger gut fielen im allgemeinen die Wasserstoffwerte aus, speziell im letzten Jahr machten sich derartige Fehler bemerkbar, daß es sich notwendig erwies, den Sachverhalt eingehender zu untersuchen. Im allgemeinen wird auf die Genauigkeit der Wasserstoffwerte in den Analysen weniger Anspruch erhoben als auf die der Kohlenstoffwerte; vom Standpunkt des Analytikers aus müßten gerade die Wasserstoffwerte besser gelingen als die Kohlenstoffwerte, da von der gewogenen Wassermenge nur ein Neuntel für die Analyse in Rechnung kommt, somit auch von unvermeidlichen kleinen Versuchsfehlern nur der neunte Teil sich auswirken kann, indes bei der Kohlenstoffbestimmung rund 27% derselben zur Geltung kommen.

Eine Statistik über die bisherigen Analysenergebnisse ergab ein ganz eigenartiges Bild. Es zeigte sich, daß in bestimmten Zeitabschnitten (ein bis zwei Semester) die Wasserstoffwerte im allgemeinen recht gut stimmten, dann kam eine Periode, wo fast bei sämtlichen Analysen die Wasserstoffwerte höher ausfielen, als es die Theorie fordert, viele überschritten sogar die obere Fehlergrenze. In einem späteren Zeitabschnitt ließ sich keine bestimmte einheitliche Abweichung feststellen. Im letzten Jahre traten nun neuerlich die höheren Wasserstoffwerte regelmäßig auf, diesmal so stark, daß im Blindversuch das Chlorkalziumrohr oft um 0,1 bis 0,3 mg zunahm, bei Analysen die Wasserstoffwerte um 1 bis 2% zu hoch ausfielen. Nachdem alle Analysen mit der gleichen Apparatur, den gleichen Absorptionsapparaten und den gleichen Gasen ausgeführt wurden, erschien dieser Tatbestand fast unerklärlich.

Für das Gelingen der Wasserstoffbestimmung kommen zwei Punkte in Betracht, die PREGL bereits in der ersten Auflage seines Lehrbuches eingehend behandelt hat:

1. Die Temperaturkonstanz der Bleisuperoxydschicht;

2. die Gleichwertigkeit des Chlorkalziums im Blasenzähler und in den Absorptionsapparaten.

Dazu kommt noch als kleine Ergänzung das Vorwärmen des Schlauchverbindungsstückes zwischen Schnabel des Verbrennungsrohres und dem Chlorkalziumröhrchen.

Was den ersten Punkt betrifft, so ist die Frage der Temperaturkonstanz beim Bleisuperoxyd durch die Anwendung der Hohlgranate mit siedendem Dekalin sicherlich in idealer Weise gelöst.

Hierzu sei nur bemerkt, daß die Konstanz des Wassergehaltes beim Bleisuperoxydasbest (bei gleichbleibender Temperatur) sich nur auf den Durchgang von Wasserdampf bezieht, das heißt, daß nach Aufnahme von Wasser dasselbe innerhalb einer gewissen Zeit wieder vollkommen abgegeben wird und der ursprüngliche Trockenheitsgrad der Bleisuperoxydschicht sich wieder einstellt. Wird keine Substanz verbrannt, sondern nur im Sauerstoff- oder Luftstrom geglüht, so erreicht das Bleisuperoxyd trotz der Temperaturkonstanz allmählich einen höheren Trockenheitsgrad als unter normalen Verhältnissen. Macht man z. B. mehrere Blindversuche nacheinander, so findet man bei jedem eine Gewichtszunahme des Chlorkalziumrohres um 0,03 bis 0,06 mg. Es müßten sonach bei Analysen die Wasserstoffwerte etwas zu hoch ausfallen. Wird jedoch unmittelbar an die Blindversuche anschließend eine Testsubstanz verbrannt, so findet man einen zu niedrigen Wasserstoffwert (meistens innerhalb der Fehlergrenze); der richtige Kohlenstoffwert beweist, daß Einwaage und Verbrennung in Ordnung waren. Das Bleisuperoxyd hat die durch das vorangehende Erhitzen im trockenen Gasstrom eingetretene Erschöpfung aufgeholt und dadurch einen kleinen Verlust an Wasser hervorgerufen. Die nachfolgenden Analysen geben dann wieder richtige Wasserstoffwerte.

Daraus ergibt sich, daß es für die Analyse ganz belanglos ist, wenn im Blindversuch (trotz vorangehendem Ausglühen des Rohres) eine Gewichtszunahme von 0,03 bis 0,06 mg Wasser festgestellt wird.

Was den zweiten Punkt, die Gleichwertigkeit des Chlorkalziums im Blasenzähler und in den Absorptionsapparaten betrifft, so muß diese Bedingung streng eingehalten werden, wenn die quantitative Bestimmung des Wasserstoffgehaltes überhaupt gelingen soll. Es ist erste Voraussetzung für die Richtigkeit der Bestimmung, daß der Gasstrom beim Eintritt in das Verbrennungsrohr und beim Austritt aus den Absorptionsapparaten den gleichen Feuchtigkeits-, bezw. Trockenheitsgrad besitzt.

Es war selbstverständlich, daß wir, nachdem die hohe Gewichtszunahme im Chlorkalziumrohr festgestellt war, sofort Absorptionsapparate und Blasenzähler frisch füllten. Der darauffolgende Blindversuch und die Verbrennung einer Testsubstanz ergaben zu-

friedenstellende Resultate. Die nächsten Analysen waren schon in bezug auf den Wasserstoffwert weniger gut. Zwei Tage später wurden wieder die hohen Wasserstoffwerte gefunden, ein Blindversuch ergab eine Zunahme von 0,25 mg Wasser.

Nun wurden neuerlich Absorptionsapparate und Blasenzähler frisch beschickt. Die weiteren Versuchsergebnisse waren dieselben, wie sie vorangehend beschrieben wurden. Es war danach klar, daß während des Gebrauches der Apparatur das Chlorkalzium im Blasenzähler seine Wasseranziehungskraft geändert hatte und der Feuchtigkeitsgehalt der Gase beim Eintritt in das Verbrennungsrohr größer war als beim Austritt derselben aus den Absorptionsapparaten. Die Differenz kommt in der Gewichtszunahme des Chlorkalziums zum Ausdruck.

Die unmittelbare Ursache der Veränderung des Chlorkalziums im Blasenbehälter konnte nur der Natronkalk sein, welcher schwach befeuchtet ist und den zweiten Schenkel des U-Rohres füllt. Der Natronkalk war zu stark feucht und hat einen Teil seines Wassergehaltes an das Chlorkalzium abgegeben. Damit erklärt sich auch das Auftreten höherer Wasserstoffwerte in gewissen Zeitabschnitten, welche so lange anhielten, als ein bestimmter Vorrat angefeuchteten Natronkalkes in Verwendung stand.

Was den Feuchtigkeitsgrad des Natronkalkes anbelangt, so wurde derselbe nie geprüft. Der für Zwecke der Mikroanalyse bezogene Natronkalk wurde als trocken angenommen; zu seiner Befeuchtung wurde derselbe auf ein schwach feuchtes Zeitungspapier ausgebreitet, einige Male hin und her gerollt, dann in die Vorratsflasche abgefüllt.

In letzter Zeit wurde eine Probe des aus der Originalflasche stammenden Natronkalkes (Merck) zur Prüfung auf Feuchtigkeitsgehalt in einem Reagensglas erhitzt. Nachdem sich an den kühlen Teilen der Wandung ein ansehnlicher Beschlag von Wasser gebildet hatte, wurde dieses Präparat nicht mehr befeuchtet. Diese Vorsichtsmaßregel ist sehr empfehlenswert, da zu feuchter Natronkalk auch Fehlresultate im Kohlenstoffwert bedingen kann. Die im Natronkalkrohr befindliche Chlorkalziumschicht wird bei zu starker Feuchtigkeit des Natronkalkes rasch verbraucht und es kommt zur Abgabe von Wasser nach außen.

Die Füllung des Blasenzählers mit Natronkalk ist immerhin ein Umstand, der nach den bisher besprochenen Ergebnissen näher in Betracht zu ziehen ist. Es ergeben sich hier zwei Möglichkeiten: ist der Natronkalk so trocken, daß er das benachbarte Chlorkalzium innerhalb längerer Zeit nicht beeinflussen kann, so kommt er als Absorptionsmittel für Kohlendioxyd nicht in Frage, da das trockene Präparat Kohlendioxyd mangelhaft aufnimmt; ist derselbe ausreichend feucht, kann er Ursache mangelhafter Wasserstoffwerte sein.

Es erhebt sich die Frage, ob die Natronkalkschicht im Blasenzähler unbedingt erforderlich ist. Die größte Gefahr für zu hohe Gewichtszunahme der Absorptionsapparate sind in erster Linie organische Verunreinigung der Gase, welche von vornherein ausgeschaltet werden müssen, da sie die Waschvorrichtung nicht zurückhält. Die geringen Mengen Kohlendioxyd, welche die Gase enthalten, müßten im Blasenzähler beim Passieren der 50%igen Kalilauge quantitativ zurückgehalten werden. Bei der Ausarbeitung der quantitativen Bestimmung von Äthoxyl neben Methoxyl[4]) hat sich bereits gezeigt, daß durch die in der Waschvorrichtung befindliche n/10-Lauge eine ausgezeichnete Gewichtskonstanz der Absorptionsapparate erreicht werden konnte. Es wurde daher versucht, mit einem Blasenzähler zu arbeiten, dessen U-Rohr nur mit Chlorkalzium gefüllt war. Zur Prüfung auf Durchlässigkeit von CO_2 wurde an diesem Blasenzähler eine kleine Waschflasche mit Barytwasser angeschlossen und 250 ccm Luft durchgeleitet. Es zeigte sich nicht die geringste Trübung. Blindversuche ergaben eine ausgezeichnete Gewichtskonstanz des Natronkalkrohres, desgleichen wurden bei der Verbrennung mit Testsubstanzen richtige Kohlenstoffwerte erzielt. Die 50%ige Kalilauge ist sonach für die Aufnahme der geringen Mengen Kohlendioxyd vollkommen ausreichend.

Mit dem Wegfall der Natronkalkschicht im Blasenzähler verschwanden auch die fehlerhaften Gewichtszunahmen im Chlorkalziumrohr, und die in den Analysen gefundenen Wasserstoffwerte kamen der Theorie näher als die Kohlenstoffwerte. In einer Reihe von Analysen wurde auf Grund der Resultate die fehler-

[4]) A. Friedrich, Über die quantitative Bestimmung von Methoxyl- neben Äthoxylgruppen. Mikrochemie, **7**, 185 (1929).

hafte Gewichtszunahme der Absorptionsapparate (durch Abwischen, Liegen an der Luft usw.) berechnet. Dabei ergab sich, daß beide Absorptionsapparate praktisch gleich viel zugenommen hatten. Die verschiedene Abweichung der Werte von der Theorie ging unmittelbar aus der Verschiedenheit der Faktoren für Kohlendioxyd und Wasser hervor.

Um eine Verdünnung der Kalilauge im Blasenzähler vorzubeugen, ist es zweckmäßig, nach Beendigung der Verbrennungen zunächst den Schnabel des Verbrennungsrohres zu verschließen, dann Brenner und Gasometer abzustellen; ist nach einiger Zeit aus dem Druckregler die erforderliche Gasmenge in das sich abkühlende Rohr nachgeströmt, stellt man den Dreiweghahn so, daß der Blasenzähler vom Druckregler abgeschlossen ist, damit nicht Feuchtigkeit von der Lauge angezogen werden kann.

Diese Arbeit ist für die Emich-Festschrift bestimmt gewesen.

Beitrag zur mikroanalytischen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Quecksilberverbindungen.

Von **Max Furter.**

Aus dem organisch-chemischen Institut der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich.

(Eingelangt am 16. April 1930.)

Quecksilberhaltige, organische Verbindungen wurden schon verschiedentlich mit gutem Erfolg zur Bestimmung des C-H-Gehaltes im Mikroverbrennungsrohr mit PREGL'scher Universalfüllung verbrannt. A. VERDINO[1]) fand mit „freudigem Erstaunen" die C-H-Werte von quecksilberhaltigen Substanzen korrekt, obschon zur Zurückhaltung des Quecksilbers keine besonderen Maßnahmen getroffen wurden. Die diesbezüglichen Beleganalysen lassen denn auch nichts zu wünschen übrig.

In der neuesten Auflage des bekannten PREGL'schen Lehrbuches „Die quantitative organische Mikro-Elementaranalyse" hat obige Beobachtung auf Seite 86 Aufnahme gefunden.

F. HERNLER[2]) führte vor kurzem ähnliche Bestimmungen aus. Die dabei auftretenden zu hohen Wasserstoffwerte sind dem ins Chlorkalziumröhrchen überdestillierten Quecksilber zuzuschreiben und können durch vorgelegten Golddraht korrigiert werden. Weitere Mitteilungen werden nicht gemacht. Es ist demnach anzunehmen, daß die C-Werte den Erwartungen entsprechend ausgefallen sind.

An Hand einiger quecksilberhaltiger, organischer Verbindungen, an deren Aufbau außer C, H und Hg noch S und N beteiligt waren,

[1]) Ztschr. f. Mikrochemie, 1928, p. 5.

[2]) PREGL-Festschrift, 1929, p. 154.

hatte ich Gelegenheit, diese Befunde zu überprüfen. Die ganz unerwarteten und merkwürdigen Ergebnisse, die an einigen Versuchsreihen erhärtet und von meinem Mitarbeiter, Herrn A. BRACK, bestätigt wurden, sollen im folgenden festgehalten werden.

Die zufällige Beobachtung, daß nach der Verbrennung der obgenannten Quecksilberverbindungen im Mikroverbrennungsrohr mit PREGL'scher Universalfüllung (Bleisuperoxydasbest!) eine reine Testsubstanz, mehrmals, auch nach ganz sorgfältiger Verbrennung, viel zu tiefe Kohlenstoffwerte lieferte, ließ vermuten, daß die Eignung der Rohrfüllung zur Verbrennung Hg-haltiger Substanzen unter Umständen doch in Frage gezogen werden muß.

Zur weiteren Klärung des Problems verbrannte ich in zwei guten, wenig gebrauchten Verbrennungsröhren mit Universalfüllung in ununterbrochener Analysenfolge eine Reihe bekannter reiner Substanzen, unter Zwischenschaltung von Hg-Verbindungen. Es ist kaum notwendig zu bemerken, daß alle Analysen mit äußerster Sorgfalt ausgeführt wurden. — Vorauszuschicken ist noch, daß ich auf korrekte Resultate bei den Hg-haltigen Substanzen keinen Wert legte. Diese dienten lediglich dazu, die notwendige Menge Quecksilber einerseits im Beisein von C, H und N (Tabelle 1), anderseits von C, H und S (Tabelle 2) ins Rohr einzuführen. Das Hauptaugenmerk wurde auf das Verhalten der Rohrfüllung vor, zwischen und nach dem Eintritt von Hg gerichtet.

Die früheren Verbrennungen von Quecksilberverbindungen hatten unter etwas abnormalen Bedingungen stattgefunden, da die Einwaage, bedingt durch den relativ kleinen organischen Anteil (3,5% C, 0,4% H, zirka 80% Hg), recht groß genommen werden mußte (15 bis 30 mg). Dadurch gelangte schon bei einer Analyse eine Menge von mehr als 15 mg Hg ins Verbrennungsrohr. Es lag daher nahe anzunehmen, daß die beobachtete Herabsetzung der Leistungsfähigkeit der Rohrfüllung (Vergiftung) gerade durch die große Menge Hg hervorgerufen würde. Aus diesem Grunde wurden auch bei den systematischen Versuchen die Einwaagen an quecksilberhaltiger Substanz entsprechend groß gewählt. (Tabelle 1: Versuche 3 u. 4 : Hg zirka 34 mg; Tabelle 2: Versuch 2 : Hg zirka 17 mg, Versuch 4 : Hg zirka 23 mg).

Über die Resultate der Untersuchung gibt die Betrachtung der

beiden Tabellen Aufschluß. Insbesondere zeigen die in der letzten Spalte angeführten Differenzwerte zwischen gefundenem und berechnetem Kohlenstoffgehalt ein überzeugendes Bild der schädigenden Einwirkung des Quecksilbers auf die Rohrfüllung, somit auf die folgenden Verbrennungen.

Tabelle 1. Vor der Einführung des Quecksilbers sind die Resultate korrekt. Wasserstoff sowohl als Kohlenstoff werden entsprechend der Theorie innerhalb der üblichen Fehlergrenzen gefunden. Nach der Einwirkung von Hg findet man bei derselben Testsubstanz ein Kohlenstoffdefizit von mehr als 1%, bei NO_2-haltiger Substanz sogar über 2%. Im Gegensatz dazu wird der Wasserstoffgehalt unverändert richtig gefunden.

Tabelle 2. Dieselbe Wirkung wie im ersten Fall ist hier nach Eintritt des Quecksilbers zu beobachten. Es scheint sogar, wie vermutet, eine gewisse Abhängigkeit des Kohlenstoffverlustes von der Menge des eingeführten Quecksilbers aus den Versuchen hervorzugehen, indem nach der ersten Portion Hg das C-Defizit kleiner ist als nach der zweiten. Weiter wird durch diese Versuchsreihe auch die von F. Hernler (loc. cit.) beobachtete Tatsache des Quecksilberübertritts ins $CaCl_2$-Röhrchen bestätigt. Von der dritten Verbrennung weg ist das Quecksilber bis zum Schnabel durchgedrungen und führt von da ab zu einer kontinuierlich zunehmenden, fehlerhaften Vergrößerung des Wasserstoffgehaltes.

Hinzuzufügen ist noch, daß auch längerdauerndes Ausglühen die Vergiftungserscheinung der Rohrfüllung nicht behebt.

Zusammenfassung.

Es wird festgestellt, daß die von A. Verdino (loc. cit.) gemachten Angaben über die Verbrennung von organischen Hg-Verbindungen einer Vervollständigung bedürfen. Größere Mengen ins Verbrennungsrohr eingeführtes Quecksilber üben eine schädigende Wirkung auf die Rohrfüllung aus, so daß das Rohr in jeder Beziehung unbrauchbar wird. — Einerseits wird in gewissen Fällen, wahrscheinlich in Abhängigkeit vom Erhitzungsgrad der Granate, von der Absorptionsfähigkeit der Silberfüllung oder der Bremswirkung der Bleisuperoxyd-Asbest-Schicht, Quecksilber früher oder später ins $CaCl_2$-Röhrchen überdestillieren (zu hohe H-Werte, F. Hernler), anderseits macht sich aber auch ein noch unbekannter

schädlicher Einfluß auf die C-Werte geltend. Ob dabei die oxydierende Wirkung der Rohrfüllung beeinträchtigt wird (unvollständige Oxydation des Kohlenstoffes) oder ob andere Momente mitspielen, läßt sich nur durch weitere systematische Versuche feststellen, wobei verschiedene Kombinationen in der Rohrfüllung (z. B. Ag-CuO-Ag-PbO_2 oder Ag-CuO-$PbCrO_4$-Ag usw.) untersucht werden müßten. In der Auswahl der Testsubstanzen müßte man natürlich Rücksicht auf die jeweilige Rohrfüllung nehmen.

Es ist kaum anzunehmen, daß bei meinen Versuchen die Vergiftungserscheinungen durch Stickstoff und Schwefel in Verbindung mit Quecksilber hervorgerufen wurden. In diesem Fall wäre gewiß ein Unterschied im Verhalten der beiden Gruppen Hg-C-H-N und Hg-C-H-S beobachtet worden.

Tabelle I.

	Substanz	mg Einw.	mg H_2O	mg CO_2	% H gef.	% H ber.	% C gef.	% C ber.	%C Δ
1.	Semicarb. $C_{11}H_{23}O_2N_6$	4,390	3,22	7,88	8,21	8,21	48,96	48,85	+0,11
2.	Acetanilid	4,463	2,705	11,63	6,78	6,71	71,07	71,06	+0,01
3.	Hg-Verbind., Hg, C, H, N	16,415	0,61	1,97	0,41		3,27		
4.	„	25,929	0,89	3,03	0,38		3,19		
5.	Semicarb. $C_{11}H_{23}O_2N_6$	4,720	3,45	8,275	8,18	8,21	47,82	48,85	—1,03
6.	„	4,322	3,17	7,555	8,21	8,21	47,67	48,58	—1,18
7.	o-Dinitrobenzidin	3,430	1,09	6,31	3,56	3,68	50,17	52,53	—2,36

Tabelle II.

	Substanz	mg Einw.	mg H_2O	mg CO_2	% H gef.	% H ber.	% C gef.	% C ber.	% C Δ
1.	Acetanilid	3,596	2,21	9,375	6,88	6,71	71,10	71,06	+0,04
2.	Hg-Verbind., Hg, C, H, S	21,900	0,89	2,88	0,46		3,59		
3.	Acetanilid	3,561	2,15	9,17	6,76	6,71	70,23	71,06	—0,84
4.	Hg-Verbind., Hg, C, H, S	29,290	1,68	3,845	0,64	0,46	3,58		
5.	Acetanilid	3,601	2,285	9,25	7,08	6,71	70,05	71,06	—1,01
6.	Acetanilid	3,752	2,42	9,61	7,22	6,71	69,90	71,06	—1,16

Diese Arbeit ist für die Emich-Festschrift bestimmt gewesen.

Tüpfelreaktion auf Nitrit.

Von **Friedrich L. Hahn.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.

(Eingelangt am 1. August 1930.)

Tüpfelreaktionen zeichnen sich — von anderen vorteilhaften Eigenschaften abgesehen — vielfach durch besonders niedrige Erfassungsgrenzen aus. Es erschien deshalb reizvoll, einmal zu überprüfen, wie weit man wohl mit der Erfassungsgrenze herabkommen könne, wenn man diese Arbeitstechnik auf eine Reaktion mit besonders niederer Grenzkonzentration[1]) übertrüge. Als solche wurde die Diazo-Probe auf Nitrit gewählt, obwohl vorauszusehen war, daß die Herstellung eines farblosen Reagenspapiers beträchtliche Schwierigkeiten machen würde. Sie haben sich überwinden lassen, und die Erfassungsgrenze ist beträchtlich kleiner als $10^{-4}\,\gamma\,NO_2'$.

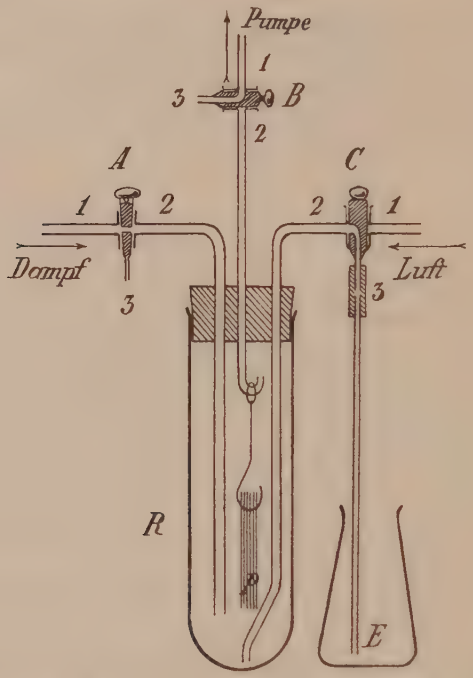
Herstellung des Reagenspapiers: Man löst einen Teil Oxalsäure in einer zureichenden Menge Alkohol auf dem Wasserbad und fügt einen Teil α-Naphthylamin, in wenig Alkohol gelöst, hinzu; es scheidet sich das Oxalat grobkristallin ab. Man kühlt, saugt den Kristallbrei ab, wischt mit Alkohol und Äther aus, trocknet im Vakuum über Ätzkali und hebt das trockene Pulver gut verschlossen auf; es ist auch dann rein weiß, wenn das Amin merklich gefärbt war.

Reinigen, Tränken und Trocknen des Reagenspapiers muß

[1]) K. Heller befürwortet statt Grenzkonzentration die Bezeichnung: Verdünnungsgrenze [Mikrochem. 8, 141 (1930)]. Soll man nun 1 : 200.000 gegenüber 1 : 100.000 die größere oder die kleinere Verdünnungsgrenze nennen? Die Verdünnung ist größer, aber die Grenze liegt niedriger. — Grenzkonzentration ist in dieser Hinsicht eindeutig, und es ist von zwei vergleichbaren Reaktionen die empfindlichere durch kleinere Erfassungsgrenze, kleinere Grenzkonzentration und kleineres Grenzverhältnis gekennzeichnet.

unter peinlichstem Ausschluß der Laboratoriumsluft erfolgen, die immer reichlich salpetrige Säure enthält (Bunsenbrenner!).

Das Rohr R trägt drei Röhren, die mit je einem Dreiweghahn, A, B, C, versehen sind; das Rohr steht möglichst tief in einem siedenden Wasserbad. An dem Rohr B sind mit einem Platindraht



die zu tränkenden Papierstreifen aufgehängt[2]). Auf den Boden des Rohres R kommt ein Tropfen konzentrierte Salzsäure; dann wird durch A 1, 2 Wasserdampf eingeleitet und zunächst durch B 2, 3 abgeführt; nach etwa fünf Minuten stellt man B auf Stellung 1, 3, so daß der Dampf durch C 2, 3 entweichen muß. Es werden also die Papierstreifen und alle Apparatteile ausgedämpft. Nun gibt man in den Kolben E etwa 100 cm³ heißes, destilliertes Wasser, läßt den Dampf noch etwa fünf Minuten durchgehen und gibt je 1 g Naphthylaminoxalat und reinste Sulfanilsäure und 0,2 g Kaliumoxalat in den Kolben; die Lösung färbt sich höchstens gerade erkennbar rosa. Man stellt nun (die Hahnenstellung

[2]) Am besten gehärtet (SCHLEICHER u. SCHÜLL).

ist die in der Figur gezeichnete) die Pumpe an, stellt darauf den Hahn A auf 1, 3 um und sofort den Hahn B auf 1, 2, so daß die Lösung aus E nach R gesaugt wird; sobald die Filter bedeckt sind, geht man mit B auf Stellung 1, 3 und mit A auf Stellung 1, 2. Die Lösung wird nach E herübergedrückt. Man läßt die Anordnung noch kurze Zeit in dieser Stellung, so daß die Filter abtropfen können; dann stellt man A auf 1, 3, C auf 1, 2 und B auf 1, 2. (Die Luft, die durch C 1 einströmt, wird zunächst durch Natronkalk, dann durch konz. Schwefelsäure geleitet und mit Druckschlauch und Klemmschraube gedrosselt.) Man erhitzt so Rohr und Filter noch etwa zwei Stunden bei stark vermindertem Druck in einem schwachen Strom reiner Luft; dann kann man die trockenen Papiere dem Rohr entnehmen. Sie sind farblos[3]) und halten sich in einer dunklen Schliffstopfenflasche unverändert.

Ausführung der Probe: Ein winziger Tropfen (0,5 mm^3) einer Lösung von 0,05 $\gamma \cdot cm^{-3}$ an NO_2' gibt noch eine gerade erkennbare Anfärbung, besonders im Randgebiet der getüpfelten Stelle; die Probe scheint aber bei dieser Konzentration nicht mehr ganz sicher, da die Färbung nicht in den ersten Sekunden erscheint und das befeuchtete Papier luftempfindlich ist. Zur Sicherung kann man einen Tropfen reines Wasser daneben tüpfeln und das zeitliche Verhalten beider Flecke beobachten. 0,1 $\gamma \cdot cm^3$ gibt eine gut erkennbare und sichere, 0,2 $\gamma \cdot cm^3$ in etwa fünf Sekunden eine starke Rosafärbung. Bei etwas höheren Konzentrationen (5 bis 10 γ) und größeren Tropfen (1 bis 2 mm^3) bekommt man „Pfauenaugen“: Die Mitte ist gefärbt, dann kommt ein farbloser (gelblicher) Streifen und dann wieder am Rande eine kräftige Rotfärbung.

Kennzeichen der Reaktion:
Grenzkonzentration 10^{-7} ($5 \cdot 10^{-8}$),
Erfassungsgrenze $5 \cdot 10^{-5}\ \gamma$ ($2{,}5 \cdot 10^{-5}\ \gamma$).
Zum Vergleich die Reagensglasprobe[4]):
Grenzkonzentration $7 \cdot 10^{-10}$,
Erfassungsgrenze $7 \cdot 10^{-4}\ \gamma$.

---

[3]) Manchmal sind die äußersten Streifen des Papiers etwas rosa gefärbt; sie werden verworfen.

[4]) F. Hahn u. G. Jaeger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 2335/36 (1925).

Nachweis der Gerbungsart mineralgegerbten Leders in kleinsten Ledermengen.

Von **Karl Klanfer.**

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Leder-Industrie-A. G., Rannersdorf bei Wien.

(Eingelangt am 10. Mai 1930.)

Zur Feststellung der Gerbungsart mineralgegerbten Leders ist der Nachweis bestimmter, im Leder enthaltener mineralischer Stoffe erforderlich. Als mineralische Gerbstoffe kommen in erster Linie Chromsalze in Betracht, häufig werden tierische Häute auch mit Aluminiumsalzen gegerbt, Eisensalze spielen zurzeit nur eine untergeordnete Rolle. Zuweilen kommen die genannten Salze auch kombiniert zur Anwendung.

Der Nachweis und die Bestimmung des im Leder enthaltenen Gerbsalzes ist von ledertechnischem und warenkundlichem Interesse und kann nach verschiedenen Methoden vorgenommen werden, wobei verhältnismäßig größere Mengen des zu untersuchenden Materials zur Analyse gelangen müssen. Soll z. B. das Leder eines Fertigfabrikats, etwa eines Schuhes, auf die darin enthaltenen mineralischen Gerbstoffe untersucht werden, so ist die zur makrochemischen Durchführung erforderliche Menge so groß, daß sie dem Fabrikat nur unter wesentlicher Beschädigung entnommen werden kann. Es ist deshalb für die Bewertung von Fertigfabrikaten, kleinen Musterstücken und dergleichen die mikrochemische Auffindung der in Betracht kommenden Metallsalze in Hinblick auf Material- und Zeitersparnis von praktischer Bedeutung.

Im nachfolgenden sei eine Arbeitsvorschrift angegeben, die es gestattet, die Untersuchung auf mineralische Gerbstoffe rasch und mit so kleinen Ledermengen durchzuführen, daß deren Entnahme am Fertigprodukt oder Warenmuster kaum wahrnehmbar ist.

1. Nachweis von Chrom.

Der Nachweis von Chrom erfolgt nach Überführung in Chromat mittels der Diphenylcarbid-Reaktion[1]).

Von dem zu untersuchenden Material wird mit einem Rasiermesser eine ganz kleine Ledermenge (bei Schuhen und dergleichen zweckmäßig von der Innenseite) entnommen. Der Nachweis kann eindeutig mit den winzigsten Mengen durchgeführt werden, es genügen hierzu Bruchteile eines Milligramms. Von einem etwa stecknadelkopfgroßen Stückchen eines chromgegerbten Leders erhält man noch eine überaus intensive Reaktion. Das abgenommene Lederstückchen wird in einem Mikroporzellantiegel verascht, was bei so kleinen Mengen nahezu momentan erfolgt, dann wird ein etwa hirsekorngroßes Häufchen Natriumsuperoxyd zugesetzt und bis zum vollständigen Schmelzen weiter erhitzt; hierbei erfolgt Oxydation des vorhandenen Chroms zu Chromat. Nach dem Erkalten wird die Schmelze im Tiegel in einigen Tropfen Schwefelsäure (1 : 5) gelöst und 1 bis 2 Tropfen alkoholische Diphenylcarbacid-Lösung (zirka 2%ig) zugefügt. Bei Gegenwart von Chrom entsteht eine intensive Violettfärbung.

Der Nachweis von Chromat mittels Diphenylcarbacid ist für Zwecke der Lederuntersuchung spezifisch, da mit diesem Reagens in mineralsaurer Lösung außer Chromat nur noch Quecksilber und Molybdat reagieren, deren Vorhandensein in mineralgegerbtem Leder kaum in Frage kommt. Es lassen sich übrigens die bei Anwesenheit von Quecksilber und Molybdat auftretenden Störungen der Eindeutigkeit des Chromatnachweises beseitigen[2]). Es empfiehlt sich, die Probeentnahme bei Fertigfabrikaten von der Innenseite vorzunehmen, weil Lederdeckfarben und Appreturen mitunter Chrom enthalten und dadurch zu Irrtümern Anlaß geben könnten.

2. Nachweis von Eisen.

Der Nachweis von Eisen erfolgt mittels der bekannten Rhodanreaktion nach Überführung des Eisens in lösliches Ferrisalz.

Ein kleines Lederstückchen (etwa ein Milligramm) wird, wie

[1]) Cazeneuve, Bull. soc. Chim. (3), **23**, 701, Z. 1900, II., 689; Stover, Journ. Amer. Chem., **50**, 2363 (1928); Feigl, Ztschr. analyt. Chem., **74**, 389 (1928).

[2]) Feigl und Krummholz, Mikrochemie, Pregl-Festschrift (1929).

unter 1. beschrieben, im Mikrotiegel verascht, die Asche mit einem Tropfen Salpetersäure eingedampft, nochmals geglüht und dann mit einem Kriställchen Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Die erkaltete Schmelze wird in verdünnter Salzsäure gelöst und ein Tropfen Kaliumrhodanidlösung zugesetzt. Die Gegenwart von Eisen wird durch die Rotfärbung von $Fe(CNS)_3$ angezeigt.

3. Nachweis von Aluminium.

Der Nachweis von Aluminium kann entweder durch die Bildung des Aluminiumalizarinlackes (A) oder durch die Fluoreszenzreaktion mit Morin (B) erfolgen[3]).

Es wird zunächst ein kleines Probestückchen des zu untersuchenden Leders im Mikrotiegel verascht und der Glührückstand mit einem Kriställchen Kaliumbisulfat aufgeschlossen: die Schmelze wird in einigen Tropfen heißen Wassers gelöst und in der Lösung auf Aluminium geprüft.

A. Nachweis mit Alizarin.

Auf mit Kaliumferrozyanidlösung imprägniertes und getrocknetes Filtrierpapier wird ein Tropfen der zu prüfenden Lösung gebracht. Etwa gleichzeitig anwesendes Eisen oder Chrom wird zurückgehalten, während das Aluminium kapillar weiterwandert und sich in einer konzentrischen Kreiszone ansammelt. Es wird nun ein Tropfen gesättigter alkoholischer Alizarinlösung dazugebracht und über eine Flasche mit Ammoniak gehalten, wobei Violettfärbung infolge der Bildung von Ammoniumalizarinats eintritt. Bei Anwesenheit größerer Mengen von Aluminium ist die erdbeerrote Farbe des gebildeten Aluminium-Alizarinats auch neben dem Ammoniumalizarinat zu erkennen. Erwärmt man das Filtrierpapier (kurzes Halten über eine Flamme oder in einen Trockenschrank), so zersetzt sich durch Verflüchtigung des Ammoniaks das violette Ammoniumalizarinat und die Farbe des erdbeerroten Aluminiumlackes tritt deutlich hervor.

[3]) Coppelsroeder, Ztschr. analyt. Chem., 7, 195 (1868); Feigl und Stern, Ztschr. analyt. Chem., 60 (1921)); Schantl, Mikrochemie, 2, 174 (1924); Eegriwe, Ztschr. analyt. Chem., 76, 440 (1929).

B. Nachweis mit Morin.

Ein Tropfen der aufgelösten Schmelze wird im Spitzröhrchen mit zwei Tropfen einer warmen, zirka doppeltnormalen Natronlauge versetzt, zentrifugiert, die klare Lösung mit einigen Tropfen zirka doppeltnormaler Essigsäure angesäuert und ein Tropfen einer gesättigten Lösung von Morin in Methylalkohol zugefügt. Die Anwesenheit von Aluminium ist am Auftreten einer grünen Fluoreszenz zu erkennen, welche von einem neutralen, kolloidgelösten Aluminiumsalz des Morins herrührt.

Diese Arbeit ist für die Emich-Festschrift bestimmt gewesen.

Über einen neuen Mikroschmelzpunktapparat.

Von **Ludwig Kofler** und **Hans Hilbck.**

Aus dem pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 22. Juli 1930.)

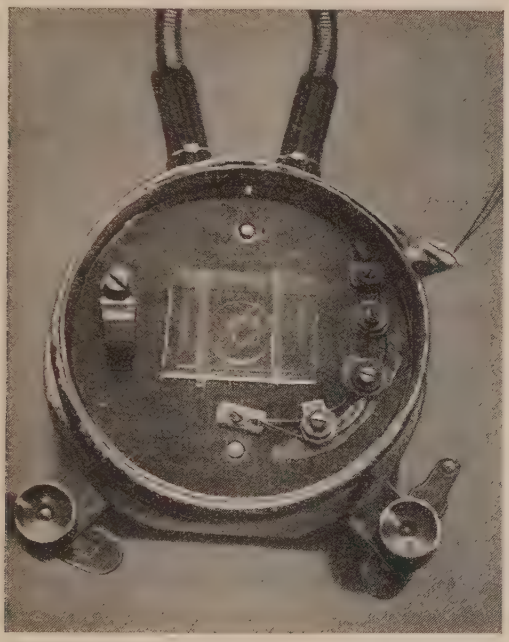
Mit dem Fortschreiten und der Verbreitung mikrochemischer Arbeitsmethoden wird das Bedürfnis nach einer zuverlässigen Mikroschmelzpunktbestimmung immer stärker fühlbar. Dementsprechend wurden in den letzten Jahren mehrere Apparate und Versuchsanordnungen beschrieben, doch vermochte sich bisher keine dieser Methoden einzubürgern. Es handelt sich dabei zum Teil um Apparate, die ursprünglich für andere, insbesondere für mineralogische Zwecke und hohe Temperaturen konstruiert und daher für Mikroschmelzpunktbestimmungen unnötig kompliziert waren. Eine Zusammenstellung der diesbezüglichen Literatur gibt Klein[1]).

Vor etwa einem Jahre brachten die optischen Werke C. Reichert, Wien, einen von Klein[1, 2]) konstruierten und mehrfach beschriebenen Mikroschmelzpunktapparat in den Handel. Nach der dem Apparat beigegebenen Gebrauchsanweisung beträgt die Genauigkeit der Ablesung des Schmelzpunktes „mehr oder weniger 0,5°". Bei der Nachprüfung des Apparats, bei der wir uns genau an die von der Gebrauchsanweisung gemachten Angaben hielten, fanden wir durchweg zu hohe Schmelzpunkte, und zwar waren die Fehler in den höheren Temperaturbereichen größer. Um 70° herum fanden wir Fehler von + 1,5° bis + 3,5°, bei 150° Fehler von + 5° bis + 8° und bei 290° Fehler + 4° bis + 9°. Die

[1]) G. Klein, Mikrochemie, Pregl-Festschrift 1929, S. 192.

[2]) G. Klein, Praktikum der Histochemie, Wien, Berlin 1929.

Fehlerbreite ist daher eine viel größere als die in der Gebrauchsanweisung angegebene von ± 0,5°. Ein zweites Exemplar des Apparats, das wir durch Umtausch von der Firma Reichert erhielten, lieferte bei niedriger Temperatur bessere Werte, ergab aber im Bereich von 150° und bei höherer Temperatur ungefähr dieselben Fehler wie das erste Exemplar. Diese Fehler hängen offenbar damit zusammen, daß die Temperatur in der Thermometerhülse und auf der Kondensorlinse nicht dieselbe ist und daß



ferner die Wärmeabgabe dieser beiden Stellen an die umgebende Luft eine ungleiche und je nach dem Temperaturbereich wechselnde ist.

Trotz der aufgezeigten Fehler scheint uns der KLEIN'sche Apparat für manche Zwecke sehr gut brauchbar. Insbesondere verwenden wir ihn im Institut häufig für die Mikrosublimation. Ein großer Vorteil ist dabei die Einfachheit und die bequeme Handhabung des Apparats.

Für genaue Schmelzpunktbestimmungen wird sich jedoch die thermoelektrische Messung nicht umgehen lassen. Einen Mikro-

schmelzpunktapparat mit elektrischer Wärmemessung beschrieb vor kurzem NIETHAMMER[3]).

Der Apparat besteht aus einem elektrischen Heiztisch, in dem ein Näpfchen aus Quarzglas zur Aufnahme der zu schmelzenden Substanz eingebaut ist. In das Näpfchen mit der Schmelzsubstanz taucht ein Thermoelement aus Kupfer und Konstantan ein. Angaben über die Leistung des Apparats werden nicht gemacht, doch läßt sich nach der Beschreibung schwerlich eine große Genauigkeit erwarten, da eben nur die Spitze des Thermoelements mit der zu schmelzenden Substanz und deren Unterlage in Berührung kommt, während beide Drähte frei in der Luft sind. Für eine genaue Wärmemessung wäre es notwendig, daß mindestens 1 cm der Drähte die zu messende Temperatur erhält (W. OSTWALD[4]).

Da wir im Institut beim mikrochemischen Arbeiten häufig vor die Notwendigkeit gestellt sind, Mikroschmelzpunktbestimmungen durchzuführen, und die bisher beschriebenen, uns zugänglichen Apparate entweder zu ungenau oder zu kompliziert sind, versuchten wir selbst, eine geeignete Mikroschmelzpunktapparatur zusammenzustellen. Zunächst versuchten wir die Bestimmung in einem auf dem Objekttisch angebrachten Ölbad, dann in verschiedenster Weise in einem geheizten Metallzylinder, ferner zwischen zwei dicken Glasplatten. Die zahlreichen diesbezüglichen Versuche führten zu keinem befriedigenden Resultat.

Endlich gelang es uns aber doch, einen brauchbaren Apparat von genügender Genauigkeit herzustellen.

Der Apparat besteht aus einer runden Metalldose von zirka 85 mm Durchmesser und 15 mm Höhe, in deren Innerem sich elektrische Heizspiralen befinden. Die obere und die untere Wand der Metalldose ist in der Mitte mit einem Glasfenster von 3, bezw. 7 mm Durchmesser versehen. Der Apparat steht auf drei Füßchen aus Eternit und kann mit Hilfe zweier verstellbarer Klammern auf jedem Mikroskop befestigt werden.

Auf diesen Heiztisch wird eine 2,5 mm dicke, vernickelte Kupferplatte gelegt. Diese Platte ist abnehmbar und wird durch zwei

[3]) A. NIETHAMMER, Mikrochemie, 8, S. 223 (1929).

[4]) OSTWALD-LUTHER, Handbuch der physiko-chemischen Messungen, Leipzig 1925, S. 591.

Stifte der Heizplatte festgehalten. Der auf der Photographie (links) sichtbare Bügel dient zum Anfassen der Kupferplatte beim Abnehmen. Eine zentrale Öffnung von 1,5 mm Durchmesser ermöglicht den Durchtritt des Lichtes. Die Temperatur an der Oberfläche der Kupferplatte wird mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Kupfer-Konstantan-Element gemessen. An seiner Lötstelle ist ein vernickeltes Kupferplättchen (4×10 mm) angelötet, das auf die Kupferplatte in etwa 20 bis 25 mm Abstand von der zentralen Öffnung aufgeschraubt wird. Der Abstand des Befestigungsortes der Lötstelle von der Mitte der Kupferplatte braucht nicht sehr genau eingehalten zu werden, da die diesbezüglichen Versuche zeigten, daß wesentliche Temperaturunterschiede auf der Kupferplatte nicht bestehen. Die Elementdrähte sind auf einer Länge von 70 bis 80 mm ebenfalls mit kleinen Schräubchen auf der Kupferplatte befestigt, und zwar der Kupferdraht direkt, der Konstantandraht durch dünne Glimmerplättchen gegen die Unterlage und die Schrauben isoliert. Auf diese Weise werden Fehler durch Wärmeableitung von der Lötstelle zu den kälteren Stellen der Drähte vermieden.

Gegen Luftzug ist der Apparat durch einen abnehmbaren Metallring und eine abhebbare Glasplatte geschützt. Der Metallring ruht auf vier seitlichen Ansätzen des Heiztisches und greift zirka 5 bis 6 mm über diesen hinunter. Er wird dadurch miterwärmt. Nach außen ist er durch Asbest isoliert. Auf diesen Ring wird eine Glasplatte gelegt, die den Raum über der Kupferplatte gegen die Außenluft abschließt. Die Glasplatte hat ungefähr 6 mm Abstand von der Kupferplatte. Auf der Photographie ist die Glasplatte weggelassen.

Die Kristalle, deren Schmelzpunkt bestimmt werden soll, liegen auf einem Objektträgerstück in der Mitte der Kupferplatte über der kleinen Öffnung und werden mit einem Deckglas bedeckt. Handelt es sich um Mikrosublimate, so legt man das das Sublimat tragende Deckglas mit den Kristallen nach unten auf das Objektträgerstück. Auf dieses legt man außerdem noch zwei Glasstreifen und über diese ein größeres Deckglas (26×32 mm), wodurch eventuelle Luftströmungen im Innern des Apparats von den Kristallen ferngehalten werden.

Bei dieser Anordnung lassen sich Vergrößerungen bis zu zirka

135 erreichen. Stärkere Objektive anzuwenden, ist wegen der den Apparat bedeckenden Glasplatte nicht möglich. Die erreichbaren Vergrößerungen sind aber vollständig ausreichend.

Die weiter unten angegebenen Schmelzpunkte wurden bei 60facher Vergrößerung bestimmt. Bei unserer Apparatur mit dem nach oben abgedeckten Schmelzraum wird die Optik des Mikroskops viel weniger erhitzt als bei Verwendung des KLEIN'schen Apparats.

Die von dem Thermoelement erzeugte Spannung wird am bequemsten mit einem empfindlichen Millivoltmeter, einem „Pyrometer", gemessen. Man kann das Millivoltmeter für ein bestimmtes Thermoelement eichen lassen und dann direkt die Temperatur in Graden ablesen. Ist nur eine Millivoltskala vorhanden, so muß man sich eine Temperaturkurve anlegen. Die freie Lötstelle taucht man in Eiswasser oder in eine Thermosflasche mit Wasser, dessen Temperatur man mittels eines herausragenden Thermometers mißt.

Nach unseren Erfahrungen kann man sich jedoch die Ausgabe für ein teures, nur für diese Zwecke brauchbares Meßgerät sparen durch Anwendung einer Kompensationsmethode. Näheres findet man unter anderem bei JÄGER[5]). An Apparaten werden dabei benötigt: Ein Präzisionsmilliamperemeter (Meßbereich 150 mA), ein genauer Meßwiderstand (0,1 Ohm), ein feinstufiger Regulierwiderstand und ein empfindliches Galvanometer als Nullinstrument. Ein Spiegelgalvanometer wird am besten in Verbindung mit einer Lampenablesung benützt. Die Kompensation läßt sich dann sehr leicht bei gleichzeitiger Beobachtung von Mikroskop und Lichtzeiger ausführen.

Der Heizstrom für die Heizplatte wird durch eine Kombination von Schiebe- und Kurbelwiderstand reguliert. Die Temperatur soll von etwa 10° unterhalb des zu erwartenden Schmelzpunktes nicht schneller als 1 bis 2° pro Minute gesteigert werden.

Wenn man sich den beschriebenen Apparat einmal zusammengestellt oder beschafft hat, erfordert die Schmelzpunktbestimmung nicht mehr Mühe als eine der üblichen Makrobestimmungen oder die Bestimmung auf dem KLEIN'schen Apparat.

---

[5]) W. JÄGER, in Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, von L. Grätz, Bd. I, S. 699.

Als Beleg für die erreichte Genauigkeit stellen wir in folgendem von einigen Substanzen die Schmelzpunkte zusammen, die wir bei der wiederholten Bestimmung erhielten. In der Klammer sind die Literaturschmelzpunkte, bezw. die von uns im ROTH'schen Apparat gefundenen Schmelzpunkte angegeben.

Azobenzol (Lit. Fp 68), 67; 67; 67; 67,5.

Trional (Lit. Fp 76 bis 77), 76,5; 76,5; 76; 76.

p-Dibrombenzol (Lit. Fp 89,3), 89,5; 89; 88,5.

Azetanilid (Lit. Fp 113 bis 114), 113; 112,5; 113.

Atropin (Lit. Fp 115 bis 115,5), 116; 116,5; 115,5; 116; 115.

p-Nitroanilin (Lit. Fp 147), 148; 147,5; 147; 148; 147,5; 147,5; 147,5; — eingekittet: 148; 148; 147,5.

Salicylsäure (Lit. Fp 158,5), 158; 157,5; 157,5; 157,5; 158.

Salicin (Lit. Fp 201, im ROTH'schen Apparat gefunden 199), 198,5; 199,5; 198,5; 199,5; 199,5; 199,5; 198,5.

Anthracen (Lit. Fp 216,5), 218; 217,5.

Anthrachinon (Lit. Fp 285 bis 286), 285,5; 284; 286,5; 284; 283,5; 283,5; 284,5; 285,5; 285,5; — eingekittet: 285; 285,5; 284,5.

Aus diesen und vielen anderen Bestimmungen ergibt sich, daß bei unserem Apparat bei Schmelzpunkten unter 200° die Fehler höchstens ± 1°, bei Schmelzpunkten zwischen 200 und 300° höchstens ± 2° betragen. Die durchschnittlichen Fehler sind geringer.

Substanzen, die leicht flüchtig sind, müssen vor der Mikroschmelzpunktbestimmung eingekittet werden; dies geschieht nach den Angaben von KLEIN durch Umranden des Deckglases mit einem Kitt, der aus Kasein und Kalkmilch hergestellt wird. Nach unseren Erfahrungen eignen sich hierzu auch manche der käuflichen Glas- oder Porzellankitte (z. B. Elefantenkitt) sehr gut. Wenn beim Erstarren des Kitts Risse und Sprünge auftreten, so werden diese durch eine zweite dünne Auflage von Kitt verschlossen. Die Umrandung ist trotzdem nicht immer vollkommen dicht. Von leicht flüchtigen Substanzen soll man daher etwas mehr Substanz oder etwas reichlichere Sublimate verwenden. Sie können sonst auch innerhalb des eingeschlossenen Hohlraumes verdampfen. Die Deckgläser, die zum Einkitten dienen, sollen nicht zu dünn sein, da sie sich sonst leicht verziehen und dann nicht mehr gut auf der Unterlage aufliegen, wodurch etwas zu hohe Schmelzpunkte entstehen

können. Bei sorgfältigem Arbeiten erhält man aber auch von eingekitteten Substanzen genaue Schmelzpunkte. In der oben angegebenen Zusammenstellung von Schmelzpunkten sind beim p-Nitroanilin und Anthrachinon auch einige Schmelzpunkte angegeben, die bei eingekitteten Präparaten gefunden wurden. Ein Unterschied gegenüber den anderen Schmelzpunkten ist dabei nicht erkennbar.

Der beschriebene Apparat hat sich im Institut bei Mikroschmelzpunktbestimmungen und bei der Mikrosublimation schon vielfach bewährt. Einer der Vorteile dieser Arbeitsweise liegt darin, daß es möglich ist, den Schmelzpunkt eines einzigen Kriställchens zu bestimmen und daß man unter geeigneten Verhältnissen auch bei Gemischen die Schmelzpunkte der einzelnen Bestandteile feststellen kann. Mit Hilfe dieser Arbeitsweise wurden wir z. B. im Institut auf das Vorhandensein von zwei Modifikationen des p-Oxybenzoesäuremethylesters aufmerksam, worüber in der folgenden Mitteilung berichtet werden soll.

Über zwei Modifikationen des p-Oxybenzoesäuremethylesters.

Von **Ludwig Kofler** und **Adelheid Kofler.**

Aus dem pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 22. Juli 1930.)

Bei einer vor kurzem aus dem Institut veröffentlichten Arbeit von FISCHER und STAUDER[1]) zeigte sich die anfangs überraschende Erscheinung, daß Mikrosublimate des p-Oxybenzoesäuremethylesters, der unter dem Namen Nipagin und Solbrol als Konservierungsmittel verwendet wird, wesentlich unterhalb des Literaturschmelzpunktes schmelzen. Für den von FISCHER und STAUDER ausgearbeiteten Nachweis von Konservierungsmitteln genügte die Feststellung, daß man aus Nipagin bei der Mikrosublimation unter Kühlung stets Sublimate von konstantem Schmelzpunkt erhält.

Wir verfolgten die Erscheinung weiter und fanden, einer Vermutung Professor Lindners folgend, die Erklärung darin, daß bei der Sublimation unter Kühlung eine zweite, niedriger schmelzende Modifikation des Nipagins entsteht. Für unsere Versuche verwendeten wir Nipagin M (p-Oxybenzoesäuremethylester) der Firma Penner mit dem Schmelzpunkt 126°.

Die Sublimate kann man in verschiedener Weise herstellen. FISCHER und STAUDER benützten ein Sublimationsröhrchen, das in ein Paraffinbad eintauchte (FISCHER[2]) und kühlten das Deckglas durch ein Stückchen angefeuchtetes Filtrierpapier. Wir benützten zur Herstellung der Sublimate den Mikroschmelzpunktapparat von

[1]) R. FISCHER und F. STAUDER, Mikrochemie, 8, S. 330 (1929).

[2]) R. FISCHER, Pharmaz. Monatshefte 1927, Heft 10, S. 195.

Kofler und Hilbck[3]). Auf die Heizplatte wird ein halber Objektträger gelegt und darauf eine kleine Menge Nipagin. Auf den Objektträger legt man zwei schmale Glasstreifen und auf diese das Deckglas zum Auffangen des Sublimates. Der Sublimationsabstand ist dann ungefähr 1 mm. Die Glasplatte, mit der man bei den Mikroschmelzpunktbestimmungen den ganzen Apparat bedeckt, wird bei der Sublimation weggelassen. Das Deckglas ist bei dieser Versuchsanordnung durch die Luft genügend gekühlt. Man kann aber auch durch ein in der Mitte durchlochtes Filtrierpapierstückchen, das man von Zeit zu Zeit anfeuchtet, eine gründlichere Kühlung bewerkstelligen. Es läßt sich naturgemäß die Sublimation in jeder beliebigen Versuchsanordnung durchführen, die eine entsprechende Kühlung ermöglicht. Die beschriebene Arbeitsweise hat den Vorteil, daß die Sublimationstemperatur genau geregelt und das Auftreten des Sublimats unter dem Mikroskop verfolgt werden kann. Die Sublimation beginnt ungefähr bei 60° und wird bis zum Eintritt des Schmelzens immer stärker.

Die auf diese Weise hergestellten Kristalle schmelzen bei der Mikroschmelzpunktbestimmmung bei 110°. Für die Mikroschmelzpunktbestimmung wird das Deckglas mit den sublimierten Kristallen nach unten auf einen Objektträger gelegt und in der üblichen Weise geprüft (Kofler und Hilbck).

Bei der Sublimation ohne Kühlung entstehen Kristalle, die bei 126° schmelzen. Man legt dabei das Deckglas entweder unmittelbar auf den Objektträger mit dem zu sublimierenden Nipagin auf oder stützt das Deckglas durch zwischen gelegte Sandkörner oder Deckglassplitter. Der Schmelzpunktapparat wird wie bei den Mikroschmelzpunktbestimmungen mit einer Glasplatte bedeckt. Das zum Auffangen des Sublimats bestimmte Deckglas ist dann nur um 1° oder wenige Grade kälter als der Objektträger, auf dem die zu sublimierenden Nipaginkristalle liegen. Bei dieser Versuchsanordnung entstehen bei etwa 110° am Deckglas einzelne Kristalle und dazwischen bei etwas höherer Temperatur Tröpfchen. Erhitzt man weiter, so nehmen die Kristalle an Größe und die Tröpfchen an Zahl zu. Die einzelnen Kristalle oder Gruppen von Kristallen sind von tröpfchenfreien Höfen umgeben. Die Form der Kristalle unterscheidet sich

[3]) L. Kofler und H. Hilbck, Mikrochemie, vorausgehende Mitteilung.

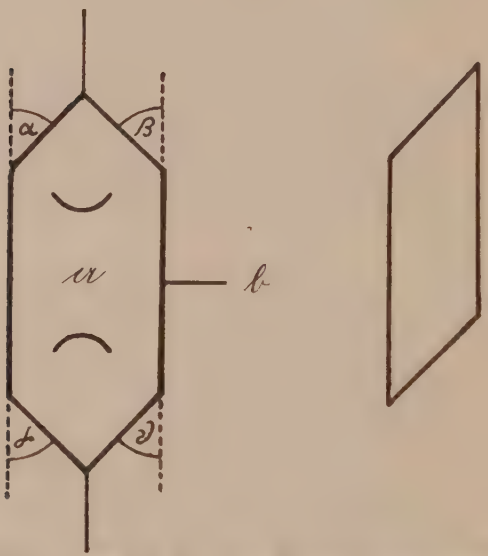
schon rein äußerlich ohne genauere Untersuchung von den unter Kühlung erhaltenen. Unterbricht man nun die Sublimation, legt das Deckglas unmittelbar auf den Objektträger auf und bestimmt den Schmelzpunkt, so erhält man 126°.

Während es mit Sicherheit gelingt, unter Kühlung Sublimate zu erhalten, die aus bei 110° schmelzenden Kristallen bestehen, erzielt man nur selten Sublimate, die ausschließlich bei 126° schmelzende Kristalle aufweisen. Beim Unterbrechen der Sublimation, ja schon beim Abheben der bedeckenden Glasplatte erstarren infolge der Abkühlung die Tröpfchen zu Kristallen mit dem Schmelzpunkt 110°. Diese Sublimate bestehen dann zum Teil aus hoch und zum Teil aus niedrig schmelzenden Kristallen. Um die höher schmelzenden Kristalle ist stets ein vollständig substanzfreier Hof, dessen Durchmesser ungefähr das Zehnfache des zentral gelegenen Kristalls erreicht. Bei der Mikroschmelzpunktbestimmung kann man in einem Gesichtsfeld beiderlei Kristalle einstellen und sieht dann die einen bei 110° schmelzen, während die anderen bei dieser Temperatur noch unverändert sind und erst bei 126° schmelzen.

Die beiden Arten von Kristallen wurden nun im Polarisationsmikroskop nach Möglichkeit kristallographisch-optisch untersucht. Die bei 110° schmelzenden Sublimate bilden doppelbrechende, gut begrenzte, stengelige bis nadelförmige Einzelkristalle oder bei rascher Kristallisation radiärstrahlige Aggregate. Die Einzelkristalle haben entweder die Umrißform eines Rhomboids, womit eine Digyre, also wenigstens monokline Symmetrie gegeben ist, oder lassen zwei aufeinander senkrechte Symmetrieebenen erkennen, womit die dritte senkrecht auf diese beiden gegeben ist (also wenigstens rhombische Symmetrie) (Abb. 1). Die mikroskopische Messung eines symmetrischen Kristalls ergab für die vier Außenwinkel α, β, γ, δ gleiche Werte, und zwar im Mittel 44°. Bei den rhombischen Kristallen hat der Winkel der geneigten Kante zur vertikalen Kante den gleichen Wert. Die Kristalle zeigen gerade Auslöschung. Im Konoskop läßt sich der Austritt der Achsenebene parallel zur Längsrichtung der Kriställchen erkennen; nach dem Interferenzbild handelt es sich wahrscheinlich um die stumpfe Bisectrix, der optische Charakter wäre demnach positiv. Diese Modifikation soll als Form II bezeichnet werden.

Die bei 126° schmelzenden Sublimate bilden fast immer körnige, flächenreiche, relativ dicke Kristalle mit unregelmäßig sechseckigem Umriß und seltener flache oder stengelige Kristalle. Winkelmessungen waren im Mikroskop nur bei den flacheren oder stengeligen Kristallen möglich. Die Enden der Stengel sind meist durch mehrere Flächen abgestumpft. Für die Messung wurde ein möglichst einfacher Kristall ausgewählt. Die Winkel der geneigten Kanten zu den vertikalen Kanten waren im

Fig. 1

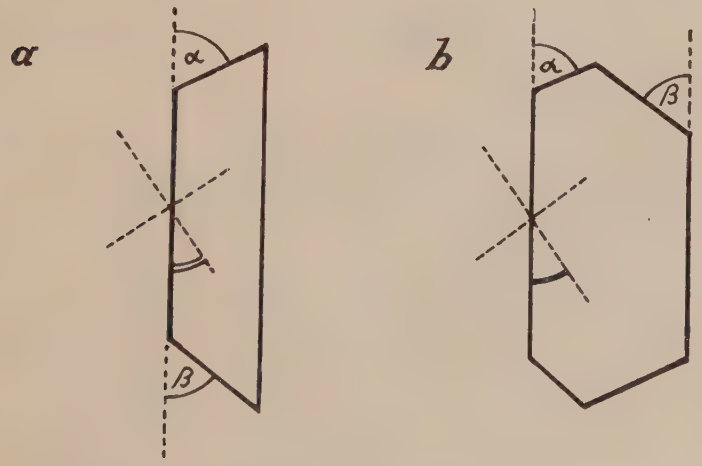


Mittel $\alpha = 66^1/_2{}^\circ$, $\beta = 50^1/_2{}^\circ$. Die Kristalle zeigen schiefe Auslöschung im Werte von 31° (Abb. 2). Diese Modifikation soll als Form I bezeichnet werden.

Das Handelsprodukt Nipagin besteht aus mehr oder weniger gut ausgebildeten bis 1 mm großen Kristallen und Kristalltrümmern. Auch hier zeigt sich ein gewisser Flächenreichtum. Charakteristisch sind insbesondere zwei Umrißformen, die durch die Art des Aufliegens bedingt sind. Die eine Form hat entweder rechteckigen oder häufiger einfach symmetrischen gestreckt sechseckigen Umriß und zeigt zwei steil dachartig gegeneinander ge-

neigte Flächen, die jedenfalls dem aufrechten Prisma entsprechen. Die derartig aufliegenden Kristalle haben gerade Auslöschung. Die andere Art von Kristallen, die offenbar auf einer Fläche des aufrechten Prismas aufliegen, zeigen asymmetrischen sechs- oder mehreckigen Umriß und haben schiefe Auslöschung. Diese letzte Art der Auflagerung ist anscheinend identisch mit der Auflagerung der stengeligen oder flacheren Kristalle des Sublimats der Modifikation I. In derselben Weise lagern sich die erst weiter unten beschriebenen, aus alkoholischen oder wässerigen Lösungen am häufigsten erhaltenen Kristalle. Auf dieser Fläche steht schief

Fig. 2



(außerhalb des Gesichtsfeldes) entweder die Achse eines einachsigen Kristalls oder (wahrscheinlich) eine spitze Bisectrix mit sehr kleinem Achsenwinkel; jedenfalls ist der optische Charakter negativ.

Wir versuchten nun, die beiden Modifikationen noch auf anderem Wege zu gewinnen. Beim Umkristallisieren des Nipagins aus Alkohol unter dem Deckglas können beiderlei Kristalle entstehen. Man erhält zum Teil Präparate, die nur die Form II, zum Teil Präparate, die beide Modifikationen gleichzeitig enthalten. Die

Kristalle zeigen bei dieser Art der Entstehung im Vergleich zu den Sublimaten eine mehr flächenhafte Ausbildung. Die aus Alkohol erhaltenen Kristalle der Form I eignen sich für die kristallographische Betrachtung besser als die Sublimate. Abb. 2 b stellt die häufigste Form dieser Kristalle dar. Für die Winkel wurden die Werte $\alpha = 66^1/_2{}^0$ und $\beta = 50^0$ gefunden. Die Auslöschungsschiefe betrug bei dem gemessenen Kristall $31^1{}_2{}^0$. Die Werte stimmen also gut mit denen der Modifikation I der Sublimate überein. Ebenso stimmt auch die Modifikation II der Alkoholpräparate recht gut mit der Form II der Sublimate überein. Kristallisiert man Sublimate mit Modifikation II unter dem Deckglas aus Alkohol um, so erhält man ausschließlich wieder Modifikation II.

Aus wässerigen Lösungen des Handelsnipagins kann man ebenfalls beide Modifikationen erhalten. Beim langsamen Verdunsten des Wassers unter dem Deckglas erhält man vorwiegend die Modifikation I, bei rascherer Abkühlung einer gesättigten Lösung vorwiegend Modifikation II.

Es schien uns wichtig, die Modifikation II wieder in Modifikation I umzuwandeln. Dies gelang bei Sublimaten, die ausschließlich aus Modifikation II bestanden, durch Auflösen in Wasser und langsame Auskristallisation. Wir erhielten dabei hauptsächlich Kristalle der Modifikation I.

Eine sichere Entscheidung bezüglich Zugehörigkeit der Kristalle zu einem bestimmten Kristallsystem läßt sich nach den vorliegenden Untersuchungen nicht treffen. Vermutlich gehört die Modifikation II dem rhombischen Kristallsystem an, während die Modifikation I dem monoklinen System anzugehören scheint. Auf jeden Fall aber sind die beiden Modifikationen im Polarisationsmikroskop so charakteristisch, daß wir in allen Fällen auf Grund der kristallographisch-optischen Untersuchung mit Sicherheit voraussagen konnten, ob ein bestimmter Kristall bei 110° oder bei 126° schmelzen wird.

Zusammenfassung.

Der p-Oxybenzoesäuremethylester liefert bei der Sublimation unter Kühlung Kristalle, die im Mikroschmelzpunktapparat bei 110° schmelzen. Bei der Sublimation ohne Kühlung entstehen

Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 126°. Die niedrig schmelzenden Kristalle lassen sich durch Umkristallisieren wieder in die höher schmelzenden Kristalle umwandeln. Die beiden Formen lassen sich im Polarisationsmikroskop kristallographisch-optisch unterscheiden.

Über Immersionsflüssigkeiten zur Bestimmung des Brechungsvermögens fester Körper nach dem Einbettungsverfahren.

Von **A. Mayrhofer.**

Aus dem pharmakognostischen Institut der Universität in Wien.

(Eingelangt am 3. Mai 1930.)

Zur Bestimmung des Brechungsvermögens fester Körper werden sowohl von seiten des Mineralogen als auch von seiten des Mikrochemikers Flüssigkeiten verwendet, mit deren Hilfe es auf Grund des bekannten Brechungsvermögens der letzteren möglich ist, auf das Brechungsvermögen des festen Körpers zu schließen. Die Bestimmung beruht bekanntlich auf dem Prinzipe, daß bei Gleichheit des Brechungsvermögens von Flüssigkeit und festem Körper in einer bestimmten optischen Richtung Verblassen, eventuell vollkommenes Verschwinden der Konturen des festen Körpers eintritt. Sind auch den Anforderungen an die Genauigkeit der Methode und der Auffassung der Anwendungsmöglichkeiten für praktische Zwecke von seiten des Mikrochemikers weitere Grenzen gezogen als von dem präzis wissenschaftlichen Standpunkte der Kristalloptik, so decken sich doch unzweifelhaft die Bestrebungen in der Richtung, bei Benützung dieser Methode Flüssigkeiten verwenden zu können, die eine rasche und sichere Bestimmung ermöglichen, ohne dabei eine allzu häufige weitgehende Kontrolle des Brechungsvermögens der Einbettungsflüssigkeit auf refraktometrischem Wege durchführen zu müssen.

Von den früheren Autoren benutzten SCHROEDER VAN DER KOLK[1]), BOLLAND[2]) und KLEY[3]) bei derartigen Untersuchungen

[1]) SCHROEDER VAN DER KOLK, Ztschr. f. analyt. Chem., **37**, S. 525.

[2]) A. BOLLAND, Monatsh. f. Chem., **29**, S. 965; **31**, S. 387.

[3]) P. KLEY, Ztschr. f. analyt. Chem., **43**, S. 160.

vor allem organische Flüssigkeiten, wie z. B. ätherische Öle, fette Öle, Methylalkohol, Aethylalkohol, Glyzerin, Chloroform, Wasser und andere. Um dazwischenliegende Werte der Brechungsindices zu erhalten, wurden nach der Mischungsregel zwei verschieden stark brechende, miteinander vollkommen mischbare Flüssigkeiten von möglichst gleichem Dampfdruck gemengt. Flüssigkeiten mit sehr hohem Brechungsvermögen wurden durch Lösen von Salzen (Kaliumquecksilberjodid, Bariumquecksilberjodid[4]) in Wasser, Glycerin oder aber von Schwefel und Schwefelverbindungen (As_2S_3, Sb_2S_3, ferner SnJ_4) in Methylenjodid hergestellt. Es gelingt nach MERWIN[5]), dadurch das Brechungsvermögen über Methylenjodid bis 1,79 und sogar bis 2,05 hinaufzuschrauben. SPANGENBERG[6]) hat durch Mischen von Methylenjodid mit Bromoform, α-Monobromnaphthalin mit Chinolin, Chinolin mit Diaethylanilin, Chinolin mit Glycerin Gemische mit einer Reichweite von $n = 1{,}47$ bis $n = 1{,}742$ hergestellt. In letzter Zeit hat EMMONS[7]) für die Bestimmung der Brechungsindices von Mineralien eine Serie von dreißig Immersionsflüssigkeiten organischer Natur zusammengestellt, die nach der Höhe ihres Brechungsvermögens gereiht, ungefähr um eine Zehnerpotenz in der zweiten Dezimale differieren und nahe beieinander liegende Siedepunkte zeigen. Durch Mischen verschiedener Flüssigkeiten auf Grund der Mischungs-

---

[4]) E. TH. WHERRY and E. JANOVSKY, The Identification of the Cinchona Alkaloids by Optical Crystallographic Measurements. Chem. Ztrbl., 1919, **I**/849; 1918, **II**/762.

F. E. WRIGHT, The Petrographic Microscop in Analysis. Chem. Ztrbl., 1916, **II**/1071.

G. L. KEENAN, The optical properties of some amino acids. The Journ. of biolog. chem., **24**, 1 (1924).

The optical identification of Alkaloids. The Journ. of the Americ. Pharm. Assoc., 1927; Chem. Ztrbl., 1927, **II**/2773.

[5]) MERWIN H. E., Media of high refraction for refractive index determinations with the microscope; also a sel of permanent standard media of lower refraction. Journ. of Washington Acad. of Sciences. Vol. IV, April 1914.

MERWIN and LARSEN E. S., Mixtures of amorphous sulphur and salen. Americ. Journ. of Science, **34**, S. 42 (1912).

[6]) K. SPANGENBERG, Die Einbettungsmethode. Fortschritte der Mineralogie, Kryst. und Petrographie, **VII**, S. 3 (1922), Chem. Ztrbl., 1923, **IV**/905.

[7]) R. C. EMMONS, Ein Satz von dreißig Immersionsflüssigkeiten. Chem. Ztrbl., 1930, **I**, 1179.

regel sind in einigen Fällen auch Zwischenwerte hergestellt. Die damit zu erzielenden Bestimmungsmöglichkeiten liegen in den Grenzen $n_D^{24} = 1{,}446$ bis $n_D^{24} = 1{,}738$.

Die seit längerem durchgeführten Bestimmungen zahlreicher pharmazeutisch-chemischer Präparate, besonders organischer Natur[8]), ließen bald die Unannehmlichkeiten erkennen, die die Anwendung zahlreicher verschiedener Flüssigkeiten im Gefolge hatte. Die Veränderlichkeit des Brechungsvermögens durch Verharzung usw. konnte an ätherischen Ölen verschiedener Herkunft oder verschiedenen Alters einwandfrei festgestellt werden. Auch Löslichkeit des Untersuchungsmateriales (besonders bei Substanzen organischer Natur) in derartigen Einbettungsflüssigkeiten konnte häufig beobachtet werden, ein Umstand, der die Präzision der Bestimmungen sehr herabmindert. Ähnliche Erwägungen in bezug auf die Veränderlichkeit des Brechungsvermögens, besonders durch Verdunstung des Lösungsmittels, kommen auch für die Lösungen fester Stoffe in Flüssigkeiten in Betracht. Bei Lösungen von Quecksilbersalzen und ähnlichen kann auch die Gefahr der gegenseitigen Einwirkung von Untersuchungsobjekt und Einbettungsflüssigkeit in Form der Bildung von Fällungen nicht ausgeschlossen werden. Bei der Verwendung von gesättigten Lösungen ist der Einwand des Auskristallisierens einer Substanz nicht von der Hand zu weisen.

Von diesen Überlegungen ausgehend, wurde bereits bei Beginn dieser einschlägigen Arbeiten[9]) die Herstellung von Immersionsflüssigkeiten als Standardgemische unter Beobachtung folgender Anforderungen versucht. Durch Verwendung möglichst weniger Flüssigkeiten mit weit auseinanderliegendem Brechungsvermögen sollten durch Mischen derselben Flüssigkeitsreihen mit bestimmten Intervallen im Brechungsvermögen hergestellt werden, die sich neben einer großen chemischen Indifferenz der Bestandteile auch

[8]) A. Mayrhofer, Physikalische Konstanten im Dienste der Arzneimittelprüfung mit Mikromethoden. Pharmazeut. Monatsh. 1924, Nr. 11; 1926, Nr. 4—7. A. Mayrhofer, Mikrochemie der Arzneimittel und Gifte. II. Teil. Die Arzneimittel organ. Natur. Urban u. Schwarzenberg, Berlin-Wien, 1928. S. 33 und 40. L. Fuchs u. A. Mayrhofer, Über Anwendungsmöglichkeiten verschiedener qualitativer Mikromethoden für die pharmazeutische (toxikologische) Analyse. Mikrochemie 1929, Pregl-Festschrift, S. 106.

[9]) s. Fußnote 8.

durch weitgehende Konstanz im Brechungsvermögen auszeichneten. Bezüglich der Verwendungsmöglichkeit wurde daher auch in erster Linie die Dauerhaftigkeit der Gemische in dieser Beziehung berücksichtigt. Die seit vier Jahren mit derartigen Gemischen gemachten Erfahrungen sollen nun im nachfolgenden mitgeteilt werden. Die Konstanz des Brechungsvermögens der in diesem Zeitraume verwendeten Gemische wurde zu diesem Zwecke in verschiedenen Zeiträumen immer wieder refraktometrisch überprüft. Zur Überprüfung gelangten nicht nur Flüssigkeitsgemische, die wohlverschlossen aufbewahrt worden waren, sondern auch solche, die in offenen Gefäßen dem Einflusse von Licht und Luft ausgesetzt gewesen waren. In bezug auf Konstanz des Brechungsvermögens kommt im weiteren Sinne noch die Herabminderung desselben bei der Herstellung von Gemischen direkt als aus dem Gesetz der Mischungsregel herausfallend in Betracht. Ähnlich wie dies EMICH[10]) z. B. bei Benzol-Toluolgemischen festgestellt hatte, konnte diese Erscheinung besonders auch bei Gemischen von α-Monobromnaphthalin-Jodmethylen beobachtet werden. Darüber soll im nachfolgenden ebenfalls berichtet werden. Ganz allgemein sei noch vorausgeschickt, daß sämtliche Lösungen in kleinen, braun gefärbten Patenttropffläschchen mit genau dimensionierter Abtropffläche aufbewahrt werden. Durch dieses Moment wurde eine möglichst gleichmäßige Tropfengröße zu erzielen gesucht, um bei ad hoc bereiteten Gemischen aus der von jeder Mischung verbrauchten Anzahl von Tropfen nach der Mischungsregel das Brechungsvermögen errechnen zu können.

Nach diesen kurzen Erläuterungen seien die praktischen Versuche und Beobachtungen nach folgenden Gesichtspunkten besprochen:

1. Herstellung von Gemischen unter Berücksichtigung:

a) einer möglichst großen Reichweite in den Grenzen des Brechungsvermögens unter Anwendung von nur wenigen Stammflüssigkeiten;

b) der vollkommenen Mischbarkeit von niedrig brechenden

[10]) F. EMICH, Über die Beobachtung von Schlieren bei chemischen Arbeiten. I. Mitteilung. Monatsh. f. Chem., **50**, S. 269. Chem. Ztrbl., 1929, **I**, 974. — F. EMICH, Über die Beobachtung von Schlieren bei chemischen Arbeiten. II. Mitteilung. Monatsh. f. Chem., **53/54**, S. 312. Chem. Ztrbl., 1930, **I**, 41.

Flüssigkeitsgemischen mit solchen von hohem Brechungsvermögen, wobei das Gesetz der Mischungsregel nicht ungünstig beeinflußt wird.

2. Untersuchung der nach 1a) und 1b) hergestellten Gemische unter Berücksichtigung:

a) der gegenseitigen Beeinflussung in bezug auf Änderung des Brechungsvermögens;

b) des Einflusses der Aufbewahrung;

c) des Einflusses der Temperatur.

3. Bestimmung höherer, mit dem ABBE'schen Refraktometer nicht mehr kontrollierbarer Brechungsindices durch Mischung der hoch brechenden Flüssigkeitsgemische mit solchen von niedrigem Brechungsvermögen nach der Mischungsregel unter Zugrundelegung der durch die vorhergegangenen Versuche (Punkt 1b und Punkt 2a, b und c) gemachten Erfahrungen.

1.

a) Als Gemische, die vor allem dem Zweck dienen sollen, die Bestimmung der Brechungsindices innerhalb der Grenzen von $n = 1{,}333$ bis $n = 1{,}740$ lückenlos durchführen zu können, wurden versucht:

Wasser—Glycerin; Reichweite: 1,333 bis 1,465.

Cineol—reinstes Paraffinöl; Reichweite: 1,456 bis 1,482.

Reinstes Paraffinöl—α-Monobromnaphthalin; Reichweite 1,482 bis 1,658.

α-Monobromnaphthalin—Jodmethylen; Reichweite: 1,658 bis 1,740.

Über die Gemische Wasser—Glycerin und Paraffinöl—α-Monobromnaphthalin wurde zum Teil bereits früher, gemeinsam mit L. FUCHS sowie K. HERZIG[11]), berichtet. Es werden daher im nachfolgenden betreffs dieser Mischungen nur die Erfahrungen über den Einfluß längerer Aufbewahrung und die Veränderung des Brechungsvermögens bei verschiedenen Temperaturen mitgeteilt werden. Zur Ausfüllung der Lücke zwischen Glycerin ($n_{20} = 1{,}465$) und Paraffinöl ($n_{20} = 1{,}482$) wurden Gemische von Cineol mit reinstem Paraffinöl mit einer Reichweite $n_{20} = 1{,}456$ bis 1,482 verwendet. Die Herstellung dieser letzteren Gemische geschah ebenso wie bei den beiden erstgenannten durch sorgfältiges Abmessen bestimmter Volumenteile mittels Mikrobüretten. Die Ab-

[11]) s. Fußnote 8.

weichungen der mittels Refraktometer gefundenen Brechungsindices von den nach der Mischungsregel errechneten äußerten sich nur als Werte in der vierten Dezimalstelle.

Größere Schwierigkeiten bereitete die Herstellung der hoch brechenden Mischungen, da das Brechungsvermögen der dazu verwendeten hoch brechenden Komponente, des Jodmethylens, in den Literaturangaben nicht eindeutig festgelegt ist und zudem mit dem zur Verfügung stehenden ABBE'schen Refraktometer nicht mehr überprüft werden konnte. Als Flüssigkeiten mit niedrigerem Brechungsindex wurden zu diesen, gemeinsam mit K. HERZIG durchgeführten Versuchen Chinaldin, Chinolin, Tetrahydronaphthalin, Cymol und α-Monobromnaphthalin verwendet. Die Herstellung der Gemische geschah auch in diesen Fällen durch Abmessen bestimmter Volumteile mit Mikrobüretten. Das Mischungsverhältnis wurde dabei so gehalten, daß der errechnete Brechungsindex der Mischung unter 1,690 gelegen war, also mit dem vorhandenen Refraktometer noch überprüft werden konnte. Mit Chinolin gab Jodmethylen nach 1 bis 2 Wochen eine feste, kristallinische orangegelbe Masse, mit Chinaldin eine tintenartige Flüssigkeit, aus der farblose Prismen auskristallisiert waren. Der Ursache dieser Erscheinungen wurde, als für die in Frage kommenden Problemstellungen weniger von Bedeutung, nicht nachgegangen. Die anderen Mischungen waren dem Aussehen nach zu schließen unverändert geblieben und zeigten auch bei der wiederholten Nachprüfung innerhalb kürzerer Zeitintervalle Konstanz im Brechungsvermögen. Besonders auffallend war bei den aus Jodmethylen und α-Monobromnaphthalin hergestellten Gemischen, daß bei der Bestimmung des Brechungsvermögens der durch refraktometrische Untersuchung ermittelte Brechungsindex immer um ein Bedeutendes niedriger lag als der nach der Mischungsregel errechnete. Als Grund hierfür kam in Betracht, daß entweder der Brechungsindex des verwendeten Jodmethylens niederer als der dafür angenommene Wert ($n_{20} = 1{,}740$) gewesen sei, oder aber die Möglichkeit, daß die beiden Komponenten unter Bildung eines Produkts (sei es infolge Volumkontraktion, chemische Beeinflussung usw.) mit niedrigerem Brechungsvermögen als das errechnete reagierten. Um die erste Eventualität auszuschalten, wurde, da das käufliche Jodmethylen selten rein, sondern meist durch Jodausscheidung

rosa bis dunkelrot gefärbt ist, Jodmethylen nach den Angaben Gutmanns[12]) selbst hergestellt.

Das Prinzip der Methode beruht auf der Reduktion von Jodoform mit Natriumarsenit und Lauge nach der Gleichung:

$$CHJ_3 + Na_3AsO_3 + NaOH = CH_2J_2 + Na_3AsO_4 + NaJ.$$

Das auf diesem Wege erhaltene Jodmethylen färbte sich beim Trocknen über Calciumchlorid kräftig rot. Um diese, durch freies Jod hervorgerufene Färbung zu entfernen, wurde das getrocknete Produkt mit nach dem Verfahren von Wislicenus[13]) frisch dargestelltem molekularen Silber bis zum Verschwinden der Rotfärbung geschüttelt und dann im Vakuum destilliert.

Das erhaltene Destillat war in dünner Schichte wasserhell, in dicker schwach gelblich gefärbt. Dieses gereinigte Produkt wurde nun zur Herstellung von Gemischen mit α-Monobromnaphthalin verwendet.

Die Mischungen wurden nach Volumteilen unter Anwendung von Mikrobüretten hergestellt. Es wurden vier derartige Gemische untersucht, und zwar:

Nr. I 4 Teile α-Monobromnaphthalin + 1 Teil Jodmethylen,
Nr. II 3 Teile α-Monobromnaphthalin + 2 Teile Jodmethylen,
Nr. III 2 Teile α-Monobromnaphthalin + 3 Teile Jodmethylen,
Nr. IV 1 Teil α-Monobromnaphthalin + 4 Teile Jodmethylen.

Das Brechungsvermögen der Mischungen Nr. I, II und III konnte noch mit dem Refraktometer bestimmt werden, Nr. IV und reines Jodmethylen lagen dagegen außerhalb der Reichweite des Instruments. Die refraktometrische Prüfung bei 20° ergab folgende Resultate:

für Nr. I . . . . $n_{20} = 1{,}669$,
Nr. II . . . $n_{20} = 1{,}682$,
Nr. III . . . $n_{20} = 1{,}696$.

Berechnet man aus diesen gefundenen Werten nach der Mischungsregel das Brechungsvermögen für Jodmethylen, so ergibt sich

für Nr. I . . . . $n_{20} = 1{,}717$,
Nr. II . . . $n_{20} = 1{,}719$,
Nr. III . . . $n_{20} = 1{,}722$.

---

[12]) A. Gutmann, Über Einwirkung von alkalischen Reduktionsmitteln auf Jodoform. Ber. d. deutsch. chem. Ges., **52**, S. 212.

[13]) J. Wislicenus, Die Darstellung molekularen Silbers. Annal., **149**, S. 220. (Synthetische Untersuchungen über die Säuren der Reihe Cn H_{2n} $(COOH)_2$. Annal d. Chem. u. Pharm., **149**, S. 215 bis 228.

Es zeigen also alle drei Werte untereinander Unstimmigkeiten und sind bedeutend niedriger als die der Literaturangaben. Diese Umstände ließen daher eine direkte Bestimmung des Brechungsvermögens bei Jodmethylen angezeigt erscheinen.

Durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Dozenten Dr. A. MARCHET am Mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Wien wurde es möglich, das Brechungsvermögen der vorhin genannten Flüssigkeiten auf dem Goniometer in einem Glasprisma nach der Methode der Minimalablenkung zu bestimmen. Aus der Messung des Prismenwinkels φ und Bestimmung des Ablenkungswinkels ϑ läßt sich dann das Brechungsvermögen nach der Formel

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2}(\vartheta + \varphi)}{\sin \frac{1}{2}\varphi}$$

errechnen[14]).

Die Messungen wurden im Natriumlicht durchgeführt. Der Prismenwinkel betrug $\varphi = 45^0\,5'\,30''$. Es konnten aus den Versuchen folgende Daten errechnet werden.

a) Leicht rot gefärbtes Jodmethylen.

Temperatur $= 22^0$; $\vartheta = 38^0\,41'\,0''$

$$n_D^{22} = \frac{\sin 41^0\,53'\,15''}{\sin 22^0\,32'\,45''} = 1{,}7414$$

b) Jodmethylen im Vakuum, wie vorher beschrieben, destilliert.

Temperatur $= 24^0$; $\vartheta = 38^0\,31'\,0''$

$$n_D^{24} = \frac{\sin 41^0\,48'\,15''}{\sin 22^0\,32'\,45''} = 1{,}7385$$

c) Mischung Nr. IV (1 Teil α-Monobromnaphthalin + 4 Teile Jodmethylen).

Temperatur $= 24^0$; $\vartheta = 37^0\,13'\,0''$

$$n_D^{24} = \frac{\sin 41^0\,9'\,15''}{\sin 22^0\,32'\,45''} = 1{,}7163$$

d) Mischung Nr. III (2 Teile α-Monobromnaphthalin + 3 Teile Jodmethylen).

Temperatur $= 24^0$; $\vartheta = 35^0\,58'\,0''$

$$n_D^{24} = \frac{\sin 40^0\,31'\,45''}{\sin 22^0\,32'\,45''} = 1{,}6948$$

[14]) KOHLRAUSCH, Lehrbuch der prakt. Physik, XIII. Aufl., S. 265 u. 266.

e) Mischung Nr. II (3 Teile α-Monobromnaphthalin + 2 Teile Jodmethylen.)

Temperatur = 24°; $\vartheta = 35^0\,7'$

$$n_D^{24} = \frac{\sin\ 40^0\,6'\,15''}{\sin\ 22^0\,32'\,45''} = 1{,}6801$$

f) Mischung Nr. I (4 Teile α-Monobromnaphthalin + 1 Teil Jodmethylen).

Temperatur = 24°; $\vartheta = 34^0\,18'45''$

$$n_D^{24} = \frac{\sin\ 39^0\,42'\,7{\cdot}5''}{\sin\ 22^0\,32'\,45''} = 1{,}6660$$

Unter Berücksichtigung des Mittelwertes des Temperaturkoeffizienten für 1° mit 0,0005 ergeben sich, auf 20° berechnet, folgende Werte:

Jodmethylen, leicht rot gefärbt . .	$n_{22} = 1{,}7414$ . . .	$n_{20} = 1{,}742$
Jodmethylen reinst, destilliert . .	$n_{24} = 1{,}7385$ . . .	$n_{20} = 1{,}740$
Gemisch Nr. IV	$n_{24} = 1{,}7163$ . . .	$n_{20} = 1{,}718$
Gemisch Nr. III	$n_{24} = 1{,}6948$ . . .	$n_{20} = 1{,}697$
Gemisch Nr. II	$n_{24} = 1{,}6801$ . . .	$n_{20} = 1{,}682$
Gemisch Nr. I	$n_{24} = 1{,}6660$ . . .	$n_{20} = 1{,}668$

Nachstehende Übersicht zeigt die Differenzen zwischen den durch Messung ermittelten und den nach der Mischungsregel (α-Monobromnaphthalin $n_{20} = 1{,}658$; Jodmethylen $n_{20} = 1{,}740$) errechneten Indices.

Gemisch	Mischungsverhältnis	Durch Messung ermittelter Brechungsindex	Durch Rechnung ermittelter Brechungsindex	Differenz
Nr. I	4 Teile Monobromnaphthalin + 1 Teil Jodmethylen	$n_{20} = 1{,}668$	$n_{20} = 1{,}6742$	0,0062
Nr. II	3 Teile Monobromnaphthalin + 2 Teile Jodmethylen	$n_{20} = 1{,}682$	$n_{20} = 1{,}6908$	0,0088
Nr. III	2 Teile Monobromnaphthalin + 3 Teile Jodmethylen	$n_{20} = 1{,}697$	$n_{20} = 1{,}7072$	0,0102
Nr. IV	1 Teil Monobromnaphthalin + 4 Teile Jodmethylen	$n_{20} = 1{,}718$	$n_{20} = 1{,}7236$	0,0056

Daraus ergibt sich, daß der Grund der Abweichung des tatsächlichen von dem durch Rechnung ermittelten Brechungsindex durch eine Herabminderung des Brechungsvermögens in Gemischen

α-Monobromnaphthalin—Jodmethylen bedingt ist. Das Maximum der Abweichung scheint, nach den durchgeführten Versuchen zu schließen, bei Gemischen, wo beide Flüssigkeiten zu ungefähr gleichen Teilen vorhanden sind (Nr. II und III), aufzutreten.

Diese Versuche wurden mit Gemischen aus α-Monobromnaphthalin und Jodmethylen MERCK in anderer Art wiederholt. Verwendet wurde dazu Methylenjodid MERCK zur Bestimmung des Brechungsvermögens ($^nD_{20} = 1{,}740$) und auch Methylenjodid MERCK rein. Beide Flüssigkeiten waren in dünner Schicht fast farblos, in dickerer Schicht schwach gelblich gefärbt. Die Bestimmungen wurden bei den niedriger brechenden Gemischen durch direkte, refraktometrische Messung, bei den höher brechenden auf indirektem Wege durchgeführt. Die letztere Methode wird in Punkt 3 genauer erörtert und besteht darin, daß die höher brechende α-Monobromnaphthalin - Jodmethylenmischung mit bestimmten Volumteilen einer niedrig brechenden Flüssigkeit (Bromoform oder Parffinöl-Bromoform) gemischt wird. Der Index dieser Mischung wird refraktometrisch bestimmt, der unbekannte Brechungsindex der hoch brechenden Flüssigkeit dann aus diesen Zahlen nach der Mischungsregel berechnet. Auf diese beiden Arten wurde gefunden für:

α-Monobromnaphthalin + Jodmethylen (MERCK $n_{20} = 1{,}740$)
4 Teile + 1 Teil . . . $n_{20} = 1{,}6682$

α-Monobromnaphthalin + Jodmethylen (MERCK $n_{20} = 1{,}740$)
3 Teile + 2 Teile . . . $n_{20} = 1{,}682$

α-Monobromnaphthalin + Jodmethylen (MERCK rein)
4 Teile + 1 Teil . . . $n_{20} = 1{,}668$

α-Monobromnaphthalin + Jodmethylen (MERCK rein)
3 Teile + 2 Teile . . . $n_{20} = 1{,}6815$

α-Monobromnaphthalin + Jodmethylen (MERCK rein)
1 Teil + 4 Teile . . . $n_{20} = 1{,}717—1{,}719$

Wie aus dem Vergleich der Versuchsresultate zu ersehen ist, ist die Übereinstimmung in allen drei Fällen sehr zufriedenstellend, so daß die vorher angeführte Begründung einer in den Gemischen eintretenden Herabminderung des Brechungsvermögens als stichhaltig angenommen werden darf.

Da sich nun Mischungen von zwei benachbarten Einbettungsflüssigkeiten dieser hochbrechenden Skala bei der Herstellung von Zwischenwerten analog den obigen Versuchen etwas ändern

werden, können sich dadurch größere Differenzen zwischen tatsächlichem und berechnetem Brechungsvermögen bereits in der dritten Dezimalstelle ergeben. In diesem Falle kann daher von einer genauen Herstellungsmöglichkeit von Gemischen mit bestimmtem Brechungsvermögen im Sinne der Mischungsregel nicht gesprochen werden.

b) Die im nachfolgenden mitgeteilten Versuche mit den Gemischen:

Reinstes Paraffinöl—Bromoform; Reichweite 1,482—1,597;
Bromoform—α-Monobromnaphthalin; Reichweite 1,597—1,658;
Bromoform—Jodmethylen; Reichweite 1,658—1,740

hatten in erster Linie den Zweck, speziell die hochbrechenden Gemische α-Monobromnaphthalin—Jodmethylen auf ihr Brechungsvermögen mit indirekten Methoden durch Mischung untereinander refraktometrisch überprüfen zu können. Die Untersuchung auf gesetzmäßiges Verhalten im Sinne der Mischungsregel sowie Konstanz des Brechungsvermögens bei der Aufbewahrung durch längere Zeit sollte erst in zweiter Linie auch die Brauchbarkeit derselben als Standardflüssigkeiten klarlegen. Die Gemische wurden auch in diesen Fällen durch Abmessen bestimmter Volumteile mittels Mikrobüretten hergestellt. Mischungen von Bromoform mit größeren Mengen Paraffinöl waren trübe und daher für die Bestimmungen ungeeignet. Bei anderen Gemischen zeigten sich bereits Differenzen in der dritten Dezimalstelle zwischen errechnetem und gefundenem Brechungsindex, wobei allerdings auch geringe Versuchsfehler speziell infolge der Anwendung des dickflüssigen Paraffinöls nicht ausgeschlossen werden können. Bei derartigen Gemischen wurden z. B. gefunden:

Gemisch von Paraffinöl—Bromoform	Als errechneter Brechungsindex	Als gemessener Brechungsindex	Differenz
1 Teil + 2 Teile . .	$n_{20} = 1{,}558$	$n_{20} = 1{,}554$	— 0,004
1 Teil + 3 Teile . .	$n_{20} = 1{,}568$	$n_{20} = 1{,}566$	— 0,002
1 Teil + 4 Teile . .	$n_{20} = 1{,}576$	$n_{20} = 1{,}570$	— 0,006

Bessere Übereinstimmung zwischen gefundenem und berechnetem Brechungsvermögen zeigten die Gemische α-Monobromnaphthalin—Bromoform. Es konnten in den geprüften Mischungen nur Differenzen in der vierten Dezimalstelle festgestellt werden. Zum Beispiel:

α-Monobromnaphthalin + Bromoform	Berechneter Index	Gefundener Index	Differenz
4 Teile + 1 Teil . .	$n_{20} = 1{,}646$	$n_{20} = 1{,}646$	—
1 Teil + 1 Teil . .	$n_{20} = 1{,}6275$	$n_{20} = 1{,}628$	+ 0,0005
1 Teil + 2 Teile . .	$n_{20} = 1{,}6173$	$n_{20} = 1{,}6175$	+ 0,0002
1 Teil + 4 Teile . .	$n_{20} = 1{,}6092$	$n_{20} = 1{,}6095$	+ 0,0003

Auch die Gemische Jodmethylen—Bromoform zeigten nur geringe Abweichungen. Zum Beispiel wurden gefunden:

Jodmethylen+Bromoform	Berechneter Index	Gefundener Index	Differenz
1 Teil + 1 Teil . .	$n_{20} = 1{,}6685$	$n_{20} = 1{,}668$	— 0,0005
1 Teil + 4 Teile . .	$n_{20} = 1{,}6256$	$n_{20} = 1{,}625$	— 0,0006

Bei der Berechnung des Brechungsvermögens nach der Mischungsregel wurden folgende für die reinen Flüssigkeiten gefundenen Werte zugrunde gelegt. Für

Reinstes Paraffinöl . . . . . $n_{20} = 1{,}482$
Bromoform D. A. B. 6 . . . . $n_{20} = 1{,}597$
α-Monobromnaphthalin . . . . $n_{20} = 1{,}658$
Jodmethylen . . . . . $n_{20} = 1{,}740$

Über die Konstanz der obgenannten Gemische in bezug auf Brechungsvermögen bei längerem Aufbewahren wird im nachfolgenden berichtet.

2.

Zur Sicherstellung der Brauchbarkeit der beschriebenen Einbettungsflüssigkeiten als Standardgemische mußten auch, wie bereits eingangs erwähnt wurde, Versuche auf:

a) die gegenseitige Beeinflussung bezüglich des Brechungsvermögens unter Zugrundelegung der Mischungsregel;

b) auf die Veränderlichkeit innerhalb größerer Zeiträume;

c) auf den Einfluß der Temperatur durchgeführt werden.

a) Auf die besonders auffallende Herabsetzung des Brechungsvermögens bei Gemischen von α-Monobromnaphthalin—Jodmethylen wurde bereits hingewiesen. Über die bei verschiedenen anderen Gemischen beobachteten kleinen Differenzen soll vorläufig kein abschließendes Urteil gefällt werden. Darüber wird in einer späteren Mitteilung berichtet werden, nachdem noch eingehendere, nach verschiedenen Richtungen angestellte Versuche durchgeführt wurden.

b) Die Untersuchung der Gemische auf Konstanz des Brechungsvermögens auch durch größere Zeitabschnitte ließ das Gemisch Paraffinöl—α-Monobromnaphthalin bei der Aufbewahrung in dunkel gefärbten, wohlverschlossenen Tropffläschchen als durchaus konstant erkennen. Die beiden Reihen der seit dem Jahre 1926 aufbewahrten Standardgemische (in Volumteilen in den Verhältnissen 9+1, 8+2 ... bis 1+9 hergestellt) zeigten während wiederholter Prüfungen nur ganz geringe Schwankungen und können die jetzt gefundenen Werte mit den vor vier Jahren festgestellten als übereinstimmend bezeichnet werden. Bei der Aufbewahrung in offener Schale bei gleichzeitiger Einwirkung des Sonnenlichtes konnte jedoch nach mehreren Wochen eine deutliche Abnahme des Brechungsvermögens unter gleichzeitiger bräunlicher Färbung der Flüssigkeit beobachtet werden. Das in dieser Richtung untersuchte Gemisch aus vier Teilen Paraffinöl + 6 Teilen α-Monobromnaphthalin mit dem Brechungsindex $n_{20} = 1{,}586$ zeigte in den ersten Wochen keine stärkeren Veränderungen, nach Verlauf eines Monats konnte jedoch bereits eine Abnahme um 0,004, also auf $n_{20} = 1{,}582$ festgestellt werden.

Die als niederste Spannungsreihe gedachten Mischungen von Wasser—Glyzerin zeigten im Verlaufe eines längeren Zeit-

abschnittes auch in verschlossenen Gefäßen nicht unwesentliche Schwankungen. Bei den an Glyzerin reichen Gemischen machte sich eine Abnahme, bei den an Wasser reichen Gemischen dagegen eine Zunahme des Brechungsvermögens bemerkbar. Zum Beispiel wurden gefunden:

Gemisch	Beobachteter Brechungsindex		Differenz
	Mai 1929	Ende März 1930	
Reines Glycerin	$n_{20} = 1{,}465$	$n_{20} = 1{,}461$	— 0,004
6 Teile Glycerin + 4 Teile Wasser	$n_{20} = 1{,}416$	$n_{20} = 1{,}419$	+ 0,003
4 Teile Glycerin + 6 Teile Wasser	$n_{20} = 1{,}389$	$n_{20} = 1{,}395$	+ 0,006
2 Teile Glycerin + 8 Teile Wasser	$n_{20} = 1{,}361$	$n_{20} = 1{,}366$	+ 0,005

Besonders deutlich konnte die Erscheinung nach wenigen Wochen bei Einwirkung der Luft beobachtet werden. In diesem Falle trat innerhalb dieser Zeit sozusagen ein Gleichgewichtszustand zwischen Wasser—Glyzerin ein. Bereits nach fünf Wochen wurden an Gemischen, die in offenen Schalen stehengelassen wurden, folgende Veränderungen festgestellt:

Glyzerin. pur. Ph. A. VIII. . . . . $n_{20} = 1{,}467$ nach 5 Wochen . . $n_{20} = 1{,}444$
8 Teile Glyzerin + 2 Teile Wasser . . $n_{20} = 1{,}441$ nach 5 Wochen . . $n_{20} = 1{,}443$
2 Teile Glyzerin + 8 Teile Wasser . . $n_{20} = 1{,}361$ nach 5 Wochen . . $n_{20} = 1{,}442$

Diese Erscheinung erscheint auch durch die Eigenschaft des Glyzerins, Wasser aufzunehmen, einerseits und durch die Verdunstungsmöglichkeit des Wassers in wasserreichen Gemischen anderseits gerechtfertigt.

Die Erfahrungen bezüglich der Gemische Cineol—Paraffinöl sind noch zu kurz, um ein endgültiges Urteil fällen zu können. Die durch einige Wochen durchgeführten Kontrollbestimmungen ließen aber innerhalb dieses Zeitraumes eine zufriedenstellende Konstanz im Brechungsvermögen erkennen.

Die Gemische α-Monobromnaphthalin—Jodmethylen zeigen im Zeitraum einiger Wochen Konstanz des, wie bereits erörtert, im Gemisch an und für sich bedeutend erniedrigten Brechungsvermögens, nach größeren Zeitintervallen konnten aber,

wie aus nachstehenden Zahlen ersichtlich ist, auch bei diesen Gemischen starke Rückgänge beobachtet werden.

Gemisch von Jodmethylen—α-Monobromnaphthalin	Berechneter Brechungsindex	Gefundener Brechungsindex 1926	28. Jänner 1930	26. März 1930	Anmerkung
1 Teil + 4 Teile	$n_{20} = 1{,}6744$	$n_{20} = 1{,}668$	$n_{20} = 1{,}662$	$n_{20} = 1{,}662$	
2 Teile + 3 Teile	$n_{20} = 1{,}6908$	$n_{20} = 1{,}682$	$n_{20} = 1{,}671$	$n_{20} = 1{,}6705$	
3 Teile + 2 Teile	$n_{20} = 1{,}7072$	$n_{20} = 1{,}697$	$n_{20} = 1{,}689$	$n_{20} = 1{,}689$	
4 Teile + 1 Teil	$n_{20} = 1{,}7236$	$n_{20} = 1{,}718$		$n_{20} = 1{,}710$[15])	
Jodmethylen (MERCK $n_{20} = 1{,}74$) + α-Monobromnaphthalin			5. März 1930	25. April 1930	
1 Teil + 4 Teile	$n_{20} = 1{,}6744$	—	$n_{20} = 1.668$	$n_{20} = 1.668$	Frisch bereitet am 5. März 1930
2 Teile + 3 Teile	$n_{20} = 1{,}6908$	—	$n_{20} = 1.682$	$n_{20} = 1{,}681$ bis 1.682	
Jodmethylen (MERCK rein) + α-Monobromnaphthalin			5. März 1930	25. April 1930	
1 Teil + 4 Teile	$n_{20} = 1.6744$	—	$n_{20} = 1.668$	$n_{20} = 1.668$	Frisch bereitet am 5. März 1930
2 Teile + 3 Teile	$n_{20} = 1.6908$	—	$n_{20} = 1.682$	$n_{20} = 1.681$	
4 Teile + 1 Teil	$n_{20} = 1.7236$	—	$n_{20} = 1.717$[15]	$n_{20} = 1.719$[15]	

Bei den Gemischen von Paraffinöl mit Bromoform, bezw. mit α-Monobromnaphthalin oder Jodmethylen konnte, wie ja infolge der Flüchtigkeit des Bromoforms (verwendet wurde das im deutschen Arzneibuch 6 offizinelle Präparat mit 1% Alkoholzusatz) und seiner leichten Zersetzlichkeit vorauszusehen war, eine Konstanz des Brechungsvermögens von längerer Dauer nicht beobachtet werden. Die refraktometrischen

[15]) Die Brechungsindices der Lösungen 4 Jodmethylen + 1 α Monobromnaphthalin wurden in diesen Fällen aus Gemischen: 1 Teil (Jodmethylen—α-Monobromnaphthalin 4 + 1) + 2 Teile (Paraffinöl—Bromoform 1 + 4) in der in Punkt 3 geschilderten Weise bestimmt.

Untersuchungen zeigten bereits nach einigen Wochen Veränderungen des Brechungsvermögens in der dritten Dezimalstelle. Besonders prägte sich diese als Abnahme des Brechungsindex bei dem Gemische Praffinöl—Bromoform, weniger bei den anderen Gemischen aus. Die nachstehenden Zahlen zeigen Bestimmungen, die im Zeitraume von einem Monat durchgeführt worden waren.

Gemisch von Paraffinöl—Bromoform	Gefundener Brechungsindex am		Differenz
	27. Februar 1930	27. März 1930	
1 Teil + 2 Teile . . .	$n_{20} = 1{,}554$	$n_{20} = 1{,}550$	— 0,004
1 Teil + 3 Teile . . .	$n_{20} = 1{,}566$	$n_{20} = 1{,}562$	— 0,004

Beim Aufbewahren in offener Schale war bei obigem Gemisch Paraffinöl—Bromoform mit $n_{20} = 1{,}550$ das Brechungsvermögen bereits binnen 24 Stunden auf $n_{20} = 1{,}483$ zurückgegangen. Bezüglich der beiden anderen Gemische werden die Kontrollen noch fortgesetzt.

c) Das Brechungsvermögen von Flüssigkeiten nimmt mit steigender Temperatur ab. Die für verschiedene Flüssigkeiten sich pro Grad ergebenden Durchschnittswerte der Refraktionsverminderung wurden z. B. von GAUBERT[16]) auf Grund seiner Beobachtungen in einer Durchschnittshöhe von 0,0005 berechnet. Auch bei EMMONS[17]) finden wir für die von ihm verwendeten Immersionsflüssigkeiten die verschiedenen Temperaturkoeffizienten angegeben. Um diese Momente auch bei den besprochenen Gemischen zu berücksichtigen, wurden vor allem die Temperaturkoeffizienten für die einzelnen als Bestandteile der Gemische verwendeten Flüssigkeiten und dann auch für die verschiedenen Gemische bestimmt. Bei den Gemischen, welche als Bestandteile zwei Flüssigkeiten mit stark voneinander verschiedenen Temperaturkoeffizienten aufweisen, ist ja mit Wahrscheinlichkeit vorauszusehen, daß sich in dem hergestellten Gemische das prozentuale Verhältnis der einzelnen Bestandteile auch in kleinen Schwankungen des Temperaturkoeffizienten äußert. Die Werte, die im nachfolgenden angegeben sind, können daher

[16]) GAUBERT P.: Messung des Brechungsexponenten eines festen Körpers mittels Eintauchens in eine Flüssigkeit, die auf eine bestimmte Temperatur erhitzt ist. Chem. Zentralbl. 1923, IV, S. 380.

[17]) R. C. EMMONS, siehe Fußnote 7.

ebenfalls nur als Durchschnittswerte und nicht als vollkommen präzise Angaben gewertet werden. Im Hinblicke auf die bei der Verwendung der Einbettungsflüssigkeiten sich ergebenden Versuchsfehler (Mangel einer vollkommen genauen optischen Orientierung der zu untersuchenden Kristallfragmente, teilweise Löslichkeit derselben in der Einbettungsflüssigkeit usw.) sowie der vorhandenen Möglichkeit, bei den Untersuchungen größere Temperaturschwankungen zu vermeiden, können aber auch eventuelle Forderungen einer vollkommenen Genauigkeit in dieser Richtung als zu hoch bezeichnet werden. Auf Grund zahlreicher refraktometrischer Messungen wurden für die in Betracht kommenden Flüssigkeiten und Gemische nachstehende Durchschnittswerte errechnet.

Flüssigkeit	Temperaturintervall	Durchschnittlicher Temp.-Koeffiz. pro 1^0
Wasser	20—40°	ca. 0,00015
Glyzerin. pur Ph. A. VIII.	15—36°	0,00025—0,0003
Cineol	15—36°	0,00036—0,0004
Paraffinöl, reinst	10—20°	0,00025—0,0003
Paraffinöl, reinst	20—30°	0,0004
Bromoform D. A. B. 6.	15—30°	0,0006—0,00067
α-Monobromnaphthalin	15—30°	0,0004—0,0005
Jodmethylen	15—40°	0,0005—0,0007
Glyzerin+Wasser: Glyzerinreiche Gemische	15—30°	0,0002—0,0003
Glyzerin+Wasser: Wasserreiche Gemische	15—30°	ca. 0,0002
Cineol—Paraffinöl	15—30°	0,00035—0,0004
Paraffinöl—α-Monobromnaphthalin	15—30°	0,0004—0,0005
Paraffinöl—Bromoform	15—30°	0,00045—0,0005
α-Monobromnaphthalin — Bromoform mit größerer bis gleicher Menge Bromnaphthalin	15—30°	0,0005
α-Monobromnaphthalin — Bromoform mit überwiegender Menge Bromoform	15—30°	0,00054—0,0006
Jodmethylen—α-Monobromnaphthalin je nach den perzentuellen Verhältnissen	15—80°	0,0005—0,0006
Jodmethylen—Bromoform bei überwiegender Menge Bromoform	15—30°	0,0006—0,00065

3.

Infolge zu geringer Mengen der im Jahre 1926 hergestellten Gemische von α-Monobromnaphthalin—Jodmethylen konnte die in Punkt 2 beschriebene Überprüfung des Brechungsvermögens durch Bestimmung der Minimalablenkung im Glasprisma leider nicht wiederholt werden. Um aber wenigstens Anhaltspunkte über die Veränderlichkeit der obgenannten Gemische innerhalb längerer Zeitabschnitte zu gewinnen, wurde folgende indirekte Methode zur Errechnung des fraglichen Brechungsvermögens herangezogen. In der gleichen Weise wurden die frisch hergestellten Gemische Jodmethylen (MERCK-) —α-Monobromnaphthalin überprüft. Dabei war allerdings die früher erörterte Beeinflussung des Brechungsvermögens beim Mischen verschiedenartiger Flüssigkeiten in Erwägung zu ziehen. Wie jedoch die bereits erörterten Versuche ergeben hatten, war bei den zur Verwendung kommenden Gemischen, zumal nach einer kurz vor der Mischung erfolgten Kontrolle der einzelnen zur Verwendung gelangten Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemische, eine allzu einschneidende Beeinflussung in dieser Richtung nicht zu befürchten. Die Methode kann aber immerhin nur als Notbehelf gewertet werden, da ja bei den für das Endergebnis ausschlaggebenden Kennzahlen die eventuellen Versuchsfehler durch die notwendigen Rechenoperationen vervielfacht werden können. Infolge der zur Verfügung stehenden nur geringen Mengen wurde das Abmessen der verwendeten Volumteile der einzelnen Flüssigkeiten mit Hilfe einer Kapillarpipette durchgeführt.

Als Beispiele seien die Berechnungen der Gemische Jodmethylen —Bromoform durch Verdünnen mit Bromoform, bezw. Paraffinöl—Bromoform und das Gemisch Jodmethylen—α-Monobromnaphthalin durch Verdünnen mit Paraffinöl—Bromoform angeführt.

Gemisch Jodmethylen (Merck rein) 4 Teile + Bromoform 1 Teil.

Brechungsindex des Gemisches $n_{20} = x$.

Zur direkten refraktometrischen Bestimmung wurde ein Gemisch aus obiger Mischung ($n_{20} = x$) und Bromoform ($n_{20} = 1{,}597$) zu gleichen Teilen hergestellt. Das Brechungsvermögen dieses neuen Gemisches betrug: $n_{20} = 1{,}655$. Aus der Gleichung $1{,}655 = \frac{x + 1{,}597}{2}$ ergibt sich $x\, n_{20} = 1{,}713$ als Brechungsindex für das Gemisch Jodmethylen(MERCK rein)—Bromnaphthalin 4 + 1. Nach der Mischungsregel berechnet, ergäbe sich als Brechungsvermögen $x\, n_{20} = 1{,}7114$.

Obige Mischung Jodmethylen (MERCK) — Bromoform 4 + 1 Teil gemischt mit 2 Teilen einer Mischung (Paraffinöl—Bromoform 1 +4) ($n_{20} = 1{,}567$) ergab bei der refraktometrischen Untersuchung den Wert $n_{20} = 1{,}615$. Aus der Gleichung $1{,}615 = \frac{x + 2 \times 1{,}567}{3}$ ergibt sich als Wert für obiges Gemisch $x\, n_{20} = 1{,}711$.

Gemische Jodmethylen 4 Teile + α-Monobromnaphthalin 1 Teil.

1. Jodmethylen MERCK reinst + α-Monobromnaphthalin 4 + 1 (frisch bereitet).

Prüfung durch Mischen mit Paraffinöl—Bromoform.

a) Jodmethylen(MERCK)—α-Monobromnaphthalin 4+1 $n_{20} = x$ . . . . . 1 Teil Paraffinöl—Bromoform 1 + 4 $n_{20} = 1{,}567$ . . . . 2 Teile	Gefundenes Brechungsvermögen des Gemisches: $n_{20} = 1{,}617$.

Aus $1{,}617 = \frac{2 \times 1{,}567 + x}{3}$ ergibt sich für $x = n_{20} = 1{,}717$.

b) Jodmethylen(MERCK)—α-Monobromnaphthalin 4 +1 $n_{20} = x$ . . . . . 1 Teil Paraffinöl—Bromoform 1 + 4 $n_{20} = 1{,}5675$ . . . 2 Teile	Gefundenes Brechungsvermögen des Gemisches: $n_{20} = 1{,}618$.

Aus $1{,}618 = \frac{2 \times 1{,}5675 + x}{3}$ ergibt sich für $x = n_{20} = 1{,}719$.

Besonders der erste von den beiden angeführten Werten stimmt mit dem Werte der im Jahre 1926 auf direktem Wege im Glasprisma durch Minimalablenkung gefundene Zahl (s. Punkt 2) weitgehend überein.

2. Jodmethylen + α-Monobromnaphthalin 4+1 (Gemisch vom Jahre 1926).

Jodmethylen—α-Monobromnaphthalin 4 + 1 $n_{20} = x$ . . . . . 1 Teil Paraffinöl—Bromoform 1 + 4 $n_{20} = 1{,}5675$ . . . 2 Teile	Gefundenes Brechungsvermögen des Gemisches: $n_{20} = 1{,}615$.

Aus $1{,}615 = \frac{2 \times 1{,}5675 + x}{3}$ ergibt sich für $x = n_{20} = 1{,}710$.

Der Vergleich dieses, wenn vielleicht auch nur annähernden Wertes mit dem nach der Herstellung des Gemisches im Jahre 1926 ermittelten Brechungsvermögens ($n_{20} = 1{,}718$) läßt eine innerhalb dieses langen Zeitraumes eingetretenen starken Rückgang des Brechungsvermögens erkennen (s. auch Punkt 2).

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurde versucht, die für die Bestimmung des Brechungsvermögens fester Körper in Verwendung stehenden zahlreichen Einbettungsflüssigkeiten durch eine Standardreihe von Gemischen aus nur wenigen Flüssigkeiten zu ersetzen. Als dabei für die Verwendungsmöglichkeit ausschlaggebende Gesichtspunkte sind zu nennen: möglichst große Reichweite im Intervalle des Brechungsvermögens, andauernde Konstanz der Gemische in bezug auf die Höhe des Brechungsindex und, wenn möglich, chemische Indifferenz gegenüber anderen Substanzen. Die Gemische Wasser—Glycerin, Cineol—Paraffinöl, Paraffinöl—α-Monobromnaphthalin, α-Monobromnaphthalin—Jodmethylen sind in erster Linie als Standardgemische gedacht. Die folgenden: Paraffinöl—Bromoform, Bromoform—α-Monobromnaphthalin, Bromoform—Jodmethylen, wurden vor allem zu dem Zweck angefertigt, Gemische mit sehr hohem Brechungsvermögen durch Verdünnen mit solchen niedriger brechenden Gemischen der direkten refraktometrischen Überprüfung zugänglich zu machen. Die verschiedenen prozentualen Verhältnisse der einzelnen Bestandteile in den Gemischen wurden nach Volumteilen durch sorgfältiges Abmessen in Mikrobüretten erreicht. Die Gesetzmäßigkeiten in bezug auf Höhe des Brechungsindex entsprechend der Mischungsregel, der Einfluß längerer Aufbewahrung unter verschiedenen Bedingungen und der Einfluß der Temperatur auf die Höhe des Brechungsvermögens wurden näher untersucht und kritisch beurteilt. Die notwendigen Beobachtungen wurden entweder als direkte refraktometrische Messungen durchgeführt oder aber auch auf indirektem Wege aus Gemischen errechnet.

Inwieweit die Verwendung gewöhnlichen weißen oder monochromatischen Lichtes von verschiedener Wellenlänge sich bei diesen vor allem für praktische Zwecke gedachten Untersuchungen geltend machen dürfte, wurde vorläufig nicht geprüft. Die in dieser Richtung gebrachten Veröffentlichungen von EMMONS[18]) werden jedoch bei den noch in Aussicht genommenen Versuchen ebenfalls Berücksichtigung finden.

Diese Arbeit ist für die Emich-Festschrift bestimmt gewesen.

[18]) R. C. EMMONS, Die zweifach veränderliche Methode zur Bestimmung des Brechungsexponenten. Chem. Ztrbl. 1930, I/1502 (Americ. Mineralogist., 14/414), und Chem. Ztrbl. 1928, II/2545 (Americ. Mineralogist., 13/504).

Einfache Einrichtungen zur Fluoreszenzmikroskopie und Fluoreszenzmikrophotographie.

Von **P. Metzner**, Greifswald.

(Eingelangt am 21. März 1930.)

Die mikroskopische Beobachtung von Fluoreszenzerscheinungen kann bei wissenschaftlichen und technischen Untersuchungen neben der makroskopischen Fluoreszenzanalyse wertvolle Aufschlüsse verschiedenster Art liefern. Das ließen bereits die ersten diesbezüglichen Versuche von HEIMSTÄDT (3), KLEMM (4), LEHMANN (9), LENZ (10), STÜBEL (18), WASICKY (19) und anderen erkennen. Wenn trotz dieser ermutigenden Anfänge die Fluoreszenzmikroskopie bis jetzt nur verhältnismäßig wenig Verbreitung fand, so lag das hauptsächlich daran, daß die — von HEIMSTÄDT und LEHMANN angegebenen — Apparaturen wegen der Verwendung von Quarzoptik und besonderer Filterkombination relativ kostspielige Spezialinstrumente darstellten. Nachdem nunmehr die makroskopische Luminiszenzanalyse mit Hilfe der modernen Quarzquecksilberlampen vor allem in der Industrie — z. B. zur Prüfung von Rohmaterialien oder Fertigfabrikaten — in steigendem Maße verwandt wird, ist auch das Interesse für die Fluoreszenzmikroskopie neu erwacht, und es wurden schon von verschiedenen Seiten her Versuche gemacht, die Versuchsanordnung zu vereinfachen. So konnte ich (11, 12, 13) zeigen, daß bei Verwendung einer normalen Mikroskopierbogenlampe und einfacher Schwarzglasfilter bereits mit Glasoptik zufriedenstellende Resultate erzielt werden können — also mit Hilfsmitteln, die mikroskopischen Laboratorien in der Regel zur Verfügung stehen. Anderseits zeigte DANCKWORTT (1), wie man auf einfache Weise mit der Hanauer Analysenlampe als

Lichtquelle mikroskopische Beobachtungen anstellen kann. Er stellt das Mikroskop dicht vor dem Ultraviolettfilter der Lampe auf, so daß das Licht von oben her streifend das Präparat trifft. Eine Erhöhung der Lichtstärke läßt sich durch einen hinter dem Präparat angebrachten Spiegel und durch Anwendung des „Lichtkonzentrators" in der Lampe erreichen. In ähnlicher Weise verfährt HAITINGER (2), der aber zur Konzentration des Lichtes mit

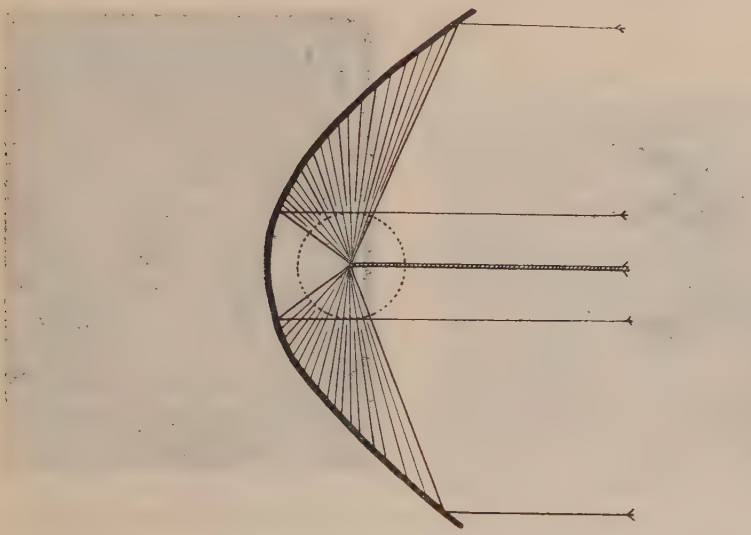


Fig. 1. Strahlengang im Parabolspiegel (Grundriß).

Wasser gefüllte Rundkolben (nach Art der bekannten Schusterkugeln) verwendet. KÖGEL (5, 6) hat für den gleichen Zweck den Lieberkühnspiegel empfohlen, der auch sonst zur Untersuchung kleiner undurchsichtiger Objekte im auffallenden Lichte dient. Im folgenden möchte ich auf eine ähnliche Vorrichtung hinweisen, die eine weitergehende Verwendungsmöglichkeit besitzt, weil sie an Objekten beliebiger Ausdehnung verwandt werden kann.

Der von der Firma Busch nach meinen Angaben hergestellte „Parabolspiegel" für Beobachtungen im auffallenden Lichte (METZNER, 15) besteht im Prinzip aus einem halben Paraboloid mit horizontaler Achse. Wie Fig. 1 im Grundriß andeutet, werden alle waagrecht von vorn einfallenden Strahlen in seinem Brenn-

punkte vereinigt. Dieser Spiegel wird mit dem Mikroskopobjektiv verbunden und so orientiert, daß der Brennpunkt in die optische Achse des Mikroskops und in die Objektebene zu liegen kommt. Das Objekt wird also bei der Beobachtung von mehreren Seiten her schräg von oben beleuchtet. Die praktische Ausführung des Parabolspiegels ist aus Fig. 2 und 3 zu ersehen. Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, erfolgt die Befestigung durch einen gabelartigen

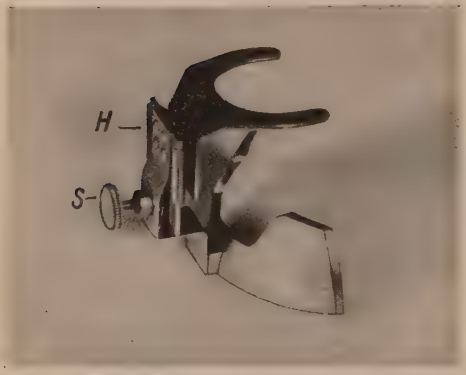


Fig. 2. Parabolspiegel (Ansicht von hinten).

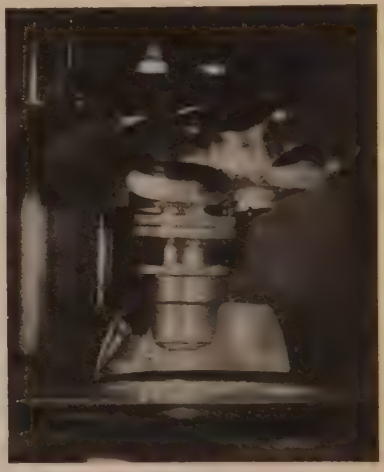


Fig. 3.
Parabolspiegel in Gebrauchsstellung.

Träger, der zwischen Objektivfassung und Tubus festgeklemmt wird. Der Spiegel selbst sitzt — durch die Schraube S in gewissem Ausmaße zentrierbar — an einem senkrecht verschiebbaren Schlitten (H) und kann mit Hilfe dieser beiden Verstellungen für jedes Objektiv genau eingestellt werden. Fig. 3 zeigt den Parabolspiegel in Gebrauchsstellung in Verbindung mit einem schwachen Objektiv.

Es ergab sich sehr bald, daß die — ursprünglich nur für Beobachtungen im sichtbaren Lichte gedachte — Vorrichtung auch für die Fluoreszenzmikroskopie sehr gute Dienste leistet. Hierzu trägt noch besonders der Umstand bei, daß der Spiegel neuerdings aus einem stark ultraviolett reflektierenden Metall hergestellt wird.

Nebenbei sei bemerkt, daß die Wirkungsweise des Parabolspiegels bei der Verwendung zu Fluoreszenzbeobachtungen etwas anders ist als bei Untersuchungen im auffallenden sichtbaren

Lichte. Wie ich an anderem Orte (14) ausgeführt habe, ist die Sichtbarkeit reflektierender Flächen von ihrer Lage abhängig. Horizontale Flächen erscheinen dunkel — überhaupt hat das Reflexionsbild den Charakter eines Dunkelfeldbildes. Bei den Fluoreszenzbeobachtungen ist dagegen die Lage fluoreszierender Objektteile völlig gleichgültig, sofern sie nur von den beleuchtenden ultravioletten Strahlen erreicht werden. Das Fluoreszenzlicht wird ja diffus nach allen Seiten hin ausgestrahlt. Da man — um die

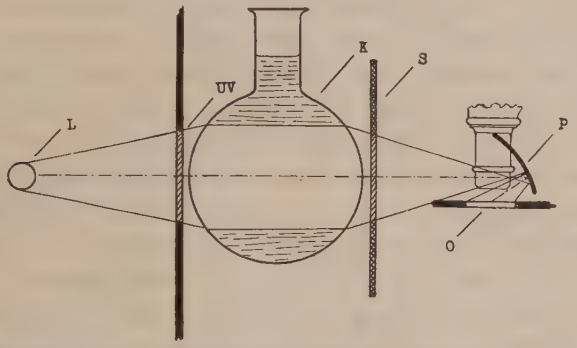


Fig. 4. Aufstellung des Parabolspiegels vor der Quarzlampe. L = Leuchtrohr, UV = Blauuviolfilter, S = Schwarzglasfilter, K = Wasserkolben, P = Parabolspiegel, O = Objekt.

Fluoreszenzerscheinungen möglichst rein zu erhalten — stets eine nicht fluoreszierende Unterlage, bezw. ein nicht fluoreszierendes Einbettungsmedium wählt, muß der Gesamtcharakter auch hier der eines Dunkelfeldbildes sein.

Die Arbeitsweise mit dem Parabolspiegel ist besonders einfach, wenn als Lichtquelle die Hanauer Analysenlampe oder eine andere Quarzquecksilberlampe mit Ultraviolettfilter dient. Man stellt dann das Mikroskop möglichst dicht an das Filter, und zwar so, daß der Parabolspiegel mit dem Brenner in gleiche Höhe zu liegen kommt — die Strahlen ihn also annähernd horizontal treffen[1]).

[1]) Bei der Hanauer Analysenlampe muß — um einen horizontalen Strahlenkegel zu erhalten — das sonst zur Beobachtung des Brenners dienende Grauglas an der Rückwand des Gehäuses durch ein Ultraviolettfilter — am besten Schwarzglas — ersetzt werden. Die kleine Höhensonne mit dem neuen Diagnoseansatz läßt sich ohne weiteres in geeigneter Weise aufstellen, wird jedoch am besten zur besseren Abdunkelung in ein größeres Pappgehäuse mit genügender Lüftung eingestellt.

Der Spiegel muß ferner annähernd symmetrisch zur Lichtquelle orientiert werden. Nunmehr wird das Objektiv (zweckmäßig werden nur schwache und mittlere Objektive verwandt) auf ein Probeobjekt — etwa ein Stück grober Pappe — eingestellt, und man versucht, durch Heben und Senken des Spiegels sowie durch Betätigung der Schraube S (Fig. 2) größte Helligkeit zu erreichen. Das erfordert zwar einige Übung, geht aber schon nach kurzer Einarbeitung sehr rasch vonstatten. Ist die günstigste Stellung einmal gefunden, dann ändern auch die bei der Scharfeinstellung verschieden dicker Objekte auftretenden Tubusverschiebungen nichts an dem Strahlenverlauf, solange nicht der Spiegel aus dem Strahlenkegel herausgerät. Die Helligkeit kann noch gesteigert werden, wenn man dicht vor dem Ultraviolettfilter einen als Sammellinse wirkenden Rundkolben (oder Kochflasche) mit destilliertem Wasser so aufstellt, daß ein Bild des Leuchtrohres auf dem Spiegel erzeugt wird (vergl. Fig. 4). Das läßt sich leicht erreichen, wenn der Kolben an einem Bunsenstativ festgeklemmt wird, also leicht zentrierbar ist. Es wird so ein größerer Teil des von der Lampe ausgehenden Strahlenkegels ausgenützt und außerdem eine gleichmäßigere Beleuchtung des Gesichtsfeldes erreicht. Es entsteht nämlich in der Nähe der Objektebene ein (natürlich verzerrtes) Bild des Wasserkolbens. Dieser Strahlengang ist auch theoretisch der beste und entspricht den von KÖHLER (8) aufgestellten Grundsätzen für den Strahlengang in optischen Instrumenten. Die Einstellung des Parabolspiegels bietet keine besondere Schwierigkeit, wenn man nur darauf achtet, daß das Brennerbild symmetrisch etwa gerade den Spiegel erfüllt und daß die beleuchtenden Strahlen etwa horizontal einfallen. Durch seitliche Verschiebung des Wasserkolbens und seitliche Drehungen des ganzen Mikroskops lassen sich Unsymmetrien der Beleuchtung leicht ausgleichen. Hat man nacheinander Objekte von sehr verschiedener Dicke zu untersuchen, so ist ein Mikroskopstativ mit verstellbarem Tische — wie es in der Metallographie gebräuchlich ist — von großem Vorteil, weil dann die Beleuchtung beim Wechsel der Objekte nicht nachzentriert werden muß. An Stelle des Kochkolbens kann auch eine Sammellinse aus Glas Verwendung finden, bietet aber nach meinen Erfahrungen keine Vorteile, weil mit wachsender Glasdicke natürlich auch die Absorption des ultravioletten Lichtes

ansteigt und das Glas oft störende Eigenfluoreszenz zeigt, während die Wasserkolben — wie schon HAITINGER (2) bemerkt — fast völlig durchlässig sind.

Steht keine Quecksilberlampe zur Verfügung, dafür aber eine Mikroskopierbogenlampe — wie man sie für Dunkelfelduntersuchungen gebraucht, dann muß man an Stelle der gewöhnlichen Kohlen solche mit Nickeldocht (Bezugsquelle Siemens-Planiawerke, Berlin-Lichtenberg) verwenden, die besonders viel ultraviolettes Licht liefern. Die Kondensorlinse der Bogenlampe (die am besten aus Uviolglas gewählt wird, aber auch aus gewöhnlichem Glase bestehen kann) wird so eingestellt, daß ein annähernd paralleles Strahlenbündel entsteht. Dies wird in horizontaler Richtung auf den Parabolspiegel geleitet und muß seine Breite etwa ausfüllen. Zwischen Lampe und Mikroskop wird das Ultraviolettfilter eingeschaltet. Ich verwende hierzu eine 1 bis 2 mm dicke Platte aus dem „verbesserten S. O. G. Schwarz-U. V.-Glas" der Sendlinger Glaswerke (Berlin-Lichterfelde), die fast alles sichtbare Licht (bis auf etwas Rot) absorbiert, im Bereich von 285 bis 405 $\mu\mu$ aber fast völlig durchlässig ist. Wegen der starken Rotstrahlung und Wärmeproduktion der Bogenlampe muß nun außerdem ein Schutzfilter eingeschaltet werden. Es besteht aus einer 1 bis 2 cm dicken Küvette, die mit halbgesättigter Kupfersulfatlösung (die das von dem Schwarzfilter durchgelassene rote Licht völlig absorbiert) gefüllt wird. Man kann ein solches Wärmefilter leicht aus zwei dünnen Glasplatten — abgewaschenen Diapositivplatten — und einem dicken Gummiring (als Ersatzteil zu Teppichkehrmaschinen erhältlich) herstellen. Der Gummiring wird leicht eingefettet und mit Klammern zwischen die Glasplatten festgeklemmt. Zur Füllung wird der Gummiring auf der oberen Seite zweimal durchbohrt; wenn man die Filterflüssigkeit mittels eines Trichters durch die eine Öffnung einfüllt, kann die Luft durch das andere Bohrloch entweichen.

Bei schwachen Objektiven ist hier das Gesichtsfeld nicht ganz gleichmäßig erleuchtet, weil in der Objektivebene ein (wiederum verzerrtes) Bild des verhältnismäßig kleinen Kraters und des Lichtbogens entsteht — der die Hauptmenge der ultravioletten Strahlung liefert. Gegenüber der Quecksilberlampe besteht hier übrigens die Möglichkeit, direkt zur Beobachtung im auffallenden

weißen Licht überzugehen. Man braucht nur die Schwarzglasplatte zu entfernen — das Wärmefilter muß dagegen stets eingeschaltet bleiben, weil sonst die Objekte in kürzester Frist Schaden leiden. Die Helligkeit ist im weißen Lichte für subjektive Beobachtungen viel zu groß; man muß Matt- oder Milchglasscheiben zur Dämpfung einschalten. Ich habe es oft als zweckmäßig empfunden, die Einstellung bei sichtbarem Lichte vorzunehmen. Wird dann das Schwarzfilter eingeschaltet, so muß man wegen der oft geringen Intensität der Fluoreszenzerscheinungen meist etwas

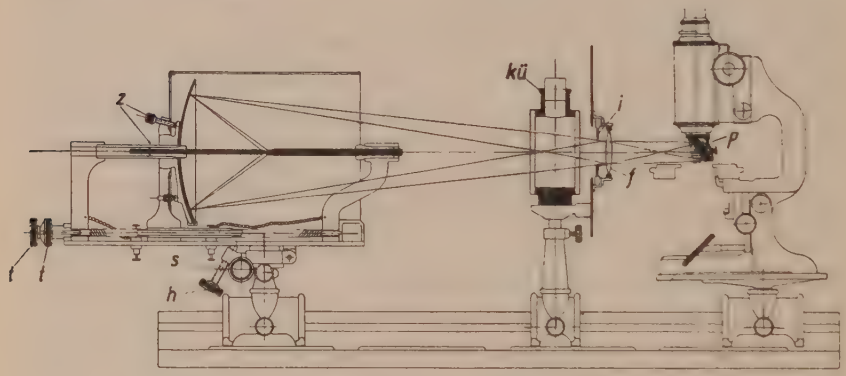


Fig. 5. Beleuchtungsschema für Spiegelbogenlampe (Busch) als Lichtquelle. h = Höhenstellung, z = Zentriertrieb der Lampe, s = Seitenstellung der Lampe. kü = Filterküvette, i = Irisblende, f = Feldlinse, p = Parabolspiegel.

warten, bis die Empfindlichkeit des Auges durch den Aufenthalt im Dunkeln genügend gesteigert ist. Um den Übergang zur Fluoreszenzbeobachtung zu erleichtern, habe ich an Stelle der Schwarzscheibe bei der Einstellung meist dunkelgrüne oder hellrote Filterscheiben eingeschaltet, eine Ermüdung des Auges tritt dann weniger leicht ein.

Besonders große Helligkeit läßt sich mit der neuen Spiegelbogenlampe der Firma Busch erzielen, die ich vorübergehend ausprobieren konnte. Wie Fig. 5 zeigt, ist hier an Stelle der Kondensorlinse ein relativ großer Hohlspiegel angeordnet, der fast die gesamte Strahlung der (dickeren) positiven Kohle aufnimmt und scheinwerferartig nach vorn reflektiert. Die günstigsten Verhältnisse werden dann erreicht, wenn der ringförmige Spiegel der

Lampe durch die „Feldlinse“ f gerade auf dem Parabolspiegel abgebildet wird und wenn man die Entfernungen so wählt, daß der Durchmesser dieses Bildes etwa der Breite des Parabolspiegels gleichkommt. Dann wird die Feldlinse annähernd in der Präparatebene abgebildet, die ein ziemlich großes gleichmäßig erleuchtetes Gesichtsfeld liefert. So sind wiederum die theoretisch bestmöglichen optischen Verhältnisse gegeben. Die Ultraviolettstrahlung wird hier durch eine mit 5%iger Kupfersulfatlösung gefüllte Küvette (kü) isoliert, deren eine Wand aus dem oben erwähnten Schwarzglas besteht. — Die Bedienung der Spiegelbogenlampe (Zentrierung, Regulierung des Strahlenganges) ist freilich etwas schwieriger als bei den normalen Mikroskopierbogenlampen (vergl. NAUMANN, 17), wird aber wegen der größeren Helligkeit gern in Kauf genommen werden. Leider ist die Lampe ziemlich kostspielig, so daß sie nur wenigen Laboratorien zur Verfügung stehen wird.

Über die Wahl der Optik ist nicht viel zu sagen. Der Parabolspiegel erlaubt die Anwendung schwacher und mittlerer Objektive etwa bis zu Objektiv 5 von Leitz bei genügender Helligkeit. Wie bei allen Fluoreszenzuntersuchungen verwendet man möglichst schwache Okulare. Da von den Objekten neben dem Fluoreszenzlicht auch das beleuchtende ultraviolette Licht reflektiert wird (das bei hoher Intensität schwach sichtbar ist), legt man zweckmäßig auf oder in das Okular ein sogenanntes Sperrfilter oder ein „Euphos“-Deckglas (Zeiß). Diese schwachgelben Filter lassen das Fluoreszenzlicht ungeschwächt durch, absorbieren aber Violett und Ultraviolett sehr stark.

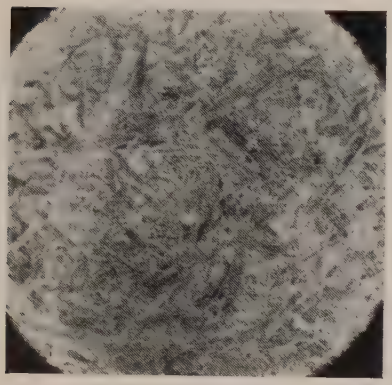
Die Objekte geben natürlich dann besonders gute Bilder, wenn sie eine halbwegs ebene Oberfläche haben, die der Tischebene des Mikroskops parallel verläuft. Im Gegensatze zu den fluoreszenzmikroskopischen Beobachtungen im durchfallenden Lichte lassen sich hier auch ganze (undurchsichtige) Objekte oder dickere Stücke davon untersuchen. Sie liefern dann oft viel eindrucksvollere Bilder als die sonst bei Dunkelfeldbeleuchtung untersuchten Dünnschnitte. Da die beleuchtenden ultravioletten Strahlen hier zunächst die Oberfläche des Objekts treffen, sind auch die Bilder viel klarer und lassen auch schwächere Fluoreszenzerscheinungen erkennen, die sonst leicht unbemerkt bleiben. Als Übungsbeispiele seien neben gewöhnlicher Holzpappe (vergl. auch Fig. 2,

Taf. XVII) dicke Querschnitte durch Pflanzenstengel oder dicke Blätter *Ilex aquifolium, Camellia japonica, Phormium tenax* usw.) empfohlen. Einige solcher Objekte werden an Hand von Mikrophotographien noch genauer besprochen werden. Es ist aber auch möglich, gewöhnliche mikroskopische Präparate zwischen Objektträger und Deckglas — Mikroorganismen oder Dünnschnitte — zu untersuchen. Die Beleuchtung erfolgt dann also von oben her durch das Deckglas hindurch. Die normalen Deckgläser sind für die hier verwandte langwellige ultraviolette Strahlung durchlässig genug, also unbedenklich verwendbar. Die Helligkeit ist gegenüber unbedeckten Präparaten trotzdem merklich geringer. Da nämlich die Strahlen vom Parabolspiegel her ziemlich schräg auf das Deckglas auffallen, wird ein großer Teil (mindestens 40%!) der Strahlen schon an der obersten Glasfläche reflektiert und geht damit für die Fluoreszenzerregung verloren. Die Bilder sind trotzdem meist besser als bei der Beobachtung mit dem UV.-Dunkelfeldkondensor. Damit die Fluoreszenz möglichst rein hervortritt, müssen sich die Objekte in einem Medium befinden, das selbst nicht fluoresziert: sie können also z. B. in Luft, Wasser, Glyzerin, Anisol eingebettet sein. Dauerpräparate (etwa Mikrotomschnitte) in Kanadabalsam sind dagegen gänzlich unbrauchbar, weil der Balsam stark grün fluoresziert; das gleiche gilt für das Zedernöl (Immersionsöl), das ebenfalls gelegentlich als Einbettungsmedium dient. Auch die in der Regel zum Einschluß von Handschnitten gebrauchte Glyzingelatine erwies sich als stark fluoreszierend und damit für den vorliegenden Zweck unbrauchbar. Und schließlich noch eins: genaue Kenntnis der Objekte im normalen mikroskopischen Bild ist für das Verständnis der Fluoreszenzerscheinungen unbedingt nötig! Mikrochemische Reaktionen sollten — wo es möglich ist — die Luminiszenzanalyse ergänzen und vertiefen.

Fluoreszenzmikrophotographie.

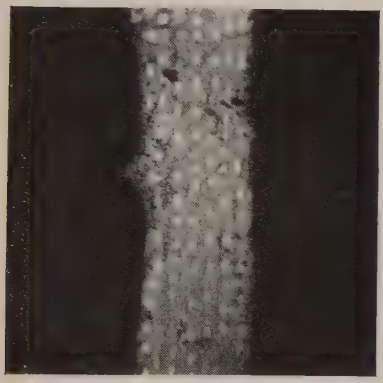
Die oft prächtigen und charakteristischen Fluoreszenzbilder lassen den Wunsch aufkommen, diese Erscheinungen auch photographisch festzuhalten. Versuche in dieser Richtung sind schon verschiedentlich — so von Danckwortt (1), Haitinger (2), Kögel (7) und im Laboratorium der Firma Busch unternommen

P. Metzner, Einfache Einrichtungen zur Fluoreszenzmikroskopie und Fluoreszenzmikrophotographie.

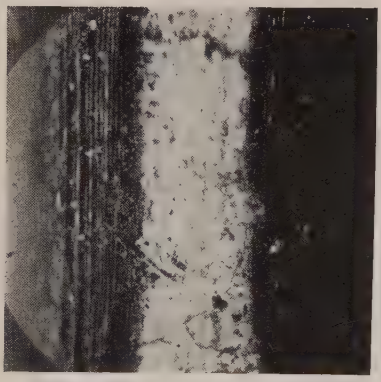


1

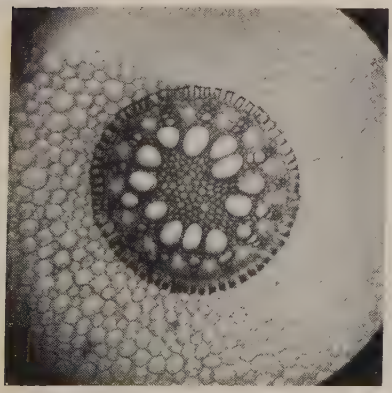
2



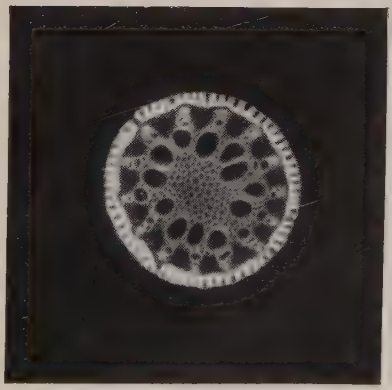
3



4



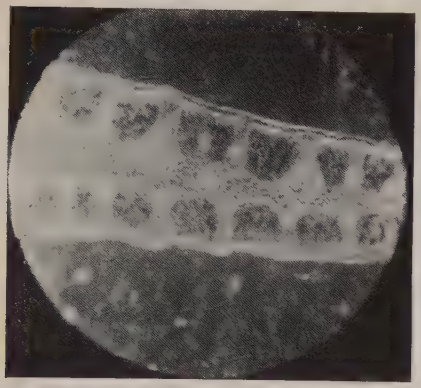
5



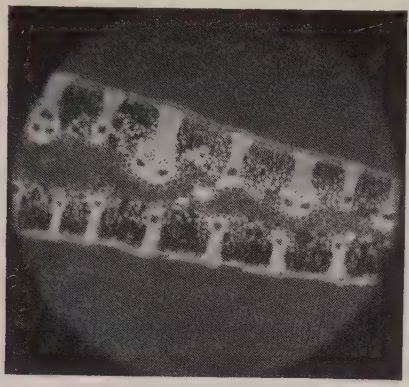
6

Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig**

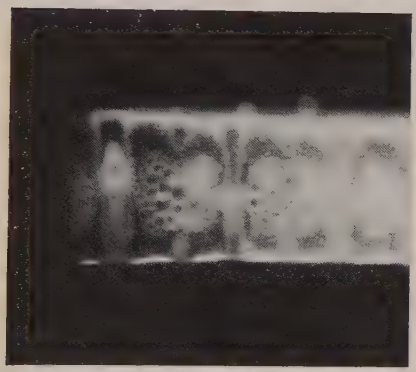
P. Metzner, Einfache Einrichtungen zur Fluoreszenzmikroskopie und Fluoreszenzmikrophotographie.



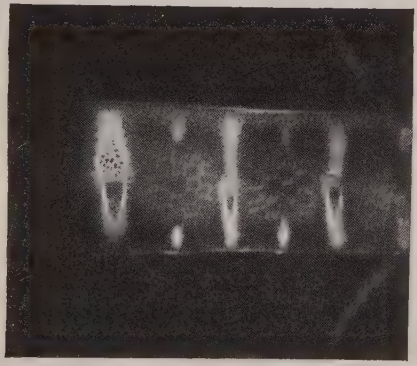
7



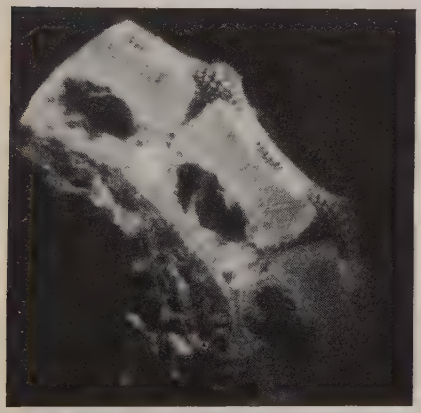
8



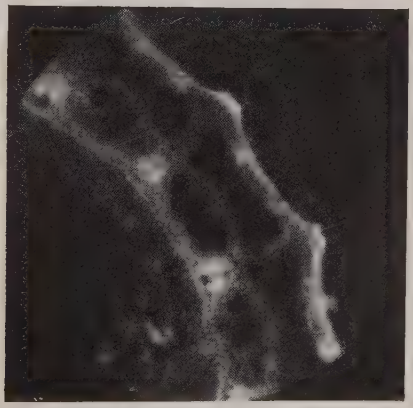
9



10



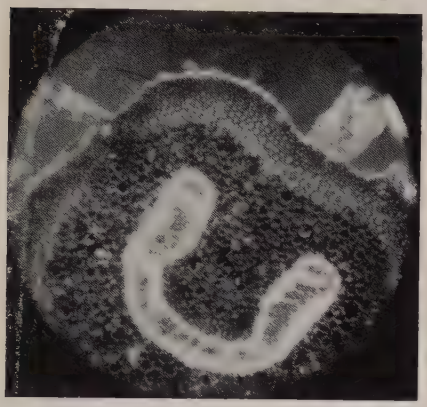
11



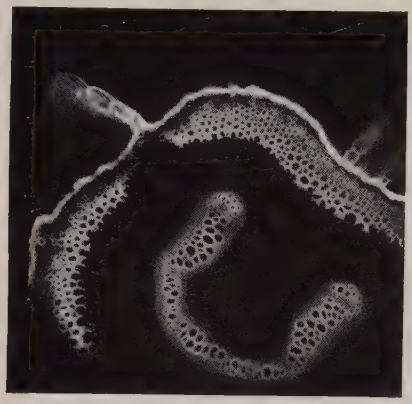
12

Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig**

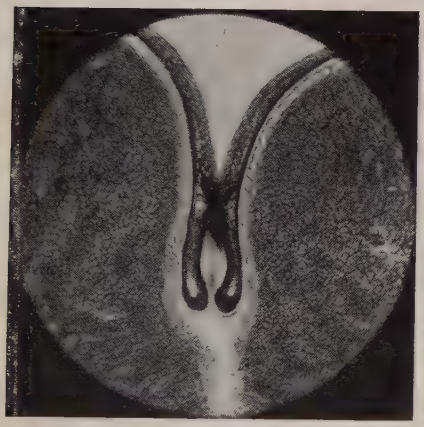
P. Metzner, Einfache Einrichtungen zur Fluoreszenzmikroskopie und Fluoreszenzmikrophotographie.



13

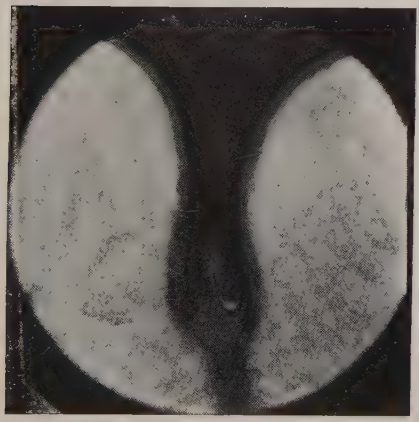


14

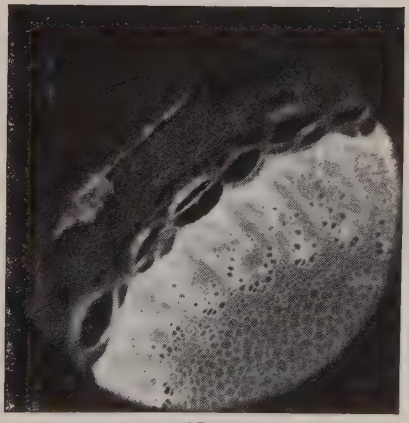


15

16



17



18

Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig**

worden. Leider nicht immer mit dem gewünschten Erfolg; sowohl DANCKWORTT als auch HAITINGER sind Täuschungen[2]) unterlegen, die bei genauer Kenntnis der optischen Verhältnisse und der Objekte selbst vermieden werden können. Es sollen deshalb im Anschluß an die Beschreibung einer einwandfreien Apparatur einige charakteristische Objekte an Hand von vergleichenden Mikrophotographien eingehend besprochen werden.

Wegen der meist geringen Lichtstärke der Fluoreszenzerscheinungen muß man selbst bei günstigsten Bedingungen und schwacher Vergrößerung mit langdauernden Belichtungszeiten rechnen — besonders da häufig photographisch wenig wirksame gelbe und grüne Fluoreszenzfarben auftreten. Man wird deshalb besonderen Wert auf eine konstante Lichtquelle legen, die möglichst ohne besondere Wartung brennt. Das heißt: in erster Linie kommt hier die Quecksilberlampe in Frage, die in der Tat auch die sichersten Ergebnisse bringt. An zweiter Stelle wäre die Spiegelbogenlampe von Busch zu nennen, die zwar große Intensität und genügende Gleichmäßigkeit aufweist, aber weniger leicht zu bedienen ist und dauernde Überwachung erfordert. Ich habe deshalb auch der Quecksilberlampe den Vorzug gegeben.

Bei den hier reproduzierten Aufnahmen wurde eine kleine „Höhensonne" der Hanauer Quarzlampen-Gesellschaft mit dem neuerdings konstruierten „Diagnoseansatz" verwandt. Dieser schließt das halbkugelige Lampengehäuse nach vorn ab und trägt vor dem Brenner ein Filter aus Blauuviolglas. Die Lampe wurde — um besseren Lichtabschluß zu erzielen — in ein größeres Gehäuse dicht an der Vorderwand eingesetzt. Die Seitenwand ist durch einen Vorhang von dichtem, schwarzem Stoff abgeschlossen, damit

[2]) Die Versuchsanordnung von DANCKWORIT ist zwar an sich einwandfrei, doch sind stets ungeeignete Kanadabalsam-Präparate verwendet worden, die außerdem durch Luftblasen völlig entstellt sind. Die Photographien von HAITINGER sind dagegen überhaupt keine Fluoreszenzaufnahmen, sondern Reflexionsbilder (teils auch Absorptionsbilder) im ultravioletten Licht. Auch die einzige von KÖGEL (7) veröffentlichte Aufnahme dürfte trotz der Verwendung spektral zerlegten Lichtes zur Beleuchtung neben dem Fluoreszenzbild noch ein Reflexionsbild enthalten. Dagegen sind die Aufnahmen von VODRÁŽKA (Zeitschr. f. wiss. Mikr., **46**, 497 [1930]), die ich erst nach Abschluß dieser Arbeit kennen lernte, einwandfrei. Die hier beschriebene Technik ist freilich auf relativ geringe Vergrößerungen beschränkt.

die Lampe beim Zünden und Löschen leicht zugänglich ist. An der Rückwand und in der Decke des Gehäuses sind Öffnungen für die Luftzirkulation vorgesehen. Dicht vor dem Blauuviolfilter befindet sich eine Kochflasche als Kondensor (wie in Fig. 4). Das Mikroskop wird — wie bei subjektiver Beobachtung — so aufgestellt, daß das Bild des Glührohres auf dem Parabolspiegel entsteht. Über dem Mikroskop ist eine kleine Vertikalkamera (gewöhnliche Amateurkamera 9×12 cm) mit kurzem Auszug schwenkbar angebracht. Der Beleuchtungsapparat des Mikroskops wird entfernt, um eine — wenn auch geringe — Aufhellung des Untergrundes durch Fluoreszenz des Kondensorglases zu vermeiden. Seitlich vom Mikroskop — etwa in der Höhe des Mikroskoptisches — wird eine Opallampe mit Hahnfassung angeordnet, damit der Arbeitsplatz während der Vorbereitungen genügend erhellt werden kann. Die Lichtquelle dient gleichzeitig zur leichteren Einstellung durchsichtiger Objekte. Mittels des Hohlspiegels am Mikroskop läßt sich leicht ein ganz gleichmäßig beleuchtetes Gesichtsfeld erzielen; die Hellfeldaufnahmen der Tafeln I und III sind auch mit dieser Anordnung aufgenommen. Während der Fluoreszenzbeobachtungen wird natürlich die weiße Lampe gelöscht.

Nun aber das Wichtigste: Bedingung für jede einwandfreie Fluoreszenzaufnahme ist, daß das vom Objekt reflektierte ultraviolette Licht nicht zur photographischen Platte gelangt. Es muß daher unbedingt ein Sperrfilter eingeschaltet werden, das die ultravioletten Strahlen quantitativ absorbiert, das — oftmals auch blaue — Fluoreszenzlicht dagegen möglichst ungeschwächt passieren läßt. Nach mehrfachen Proben erwiesen sich die von Zeiß für Fluoreszenzbeobachtungen im durchfallenden Licht hergestellten „Euphosdeckgläser" als besonders geeignet. Ein solches Deckglas wird einfach mit etwas Plastilina oder Klebwachs auf der Augenlinse eines Okulars 2 (die es gerade bedeckt) befestigt oder mit einer flachen Fassung versehen, die auf das Okular aufgelegt wird. Ferner mußte außer dem Uviofilter der Quarzlampe noch eine Sendlinger Schwarzglasscheibe hinter dem Kochkolben eingeschaltet werden. Das Blauuviolglas läßt nämlich noch die sehr stark photographisch wirksamen Strahlen von 406 $\mu\mu$ passieren, die auch das Euphosdeckglas nicht absorbiert. So wird das Fluoreszenzbild von einem Reflexionsbild dieser violetten Strah-

len überlagert — und dabei natürlich im Charakter ganz verändert, wie an Hand der Beispiele noch gezeigt werden wird. Bei Verwendung des Schwarzglasfilters, das auch diese violetten Strahlen absorbiert, tritt die Störung nicht mehr ein. Die Fluoreszenzhelligkeit wird freilich ein wenig durch den Ausfall fluoreszenzerregender Strahlen herabgesetzt. Aus dem gleichen Grunde darf man niemals (wie es HAITINGER tat) Fluoreszenzaufnahmen ohne Sperrfilter machen: es wird dann das Fluoreszenzbild von dem photographisch sehr viel wirksameren Reflexionsbild der ultravioletten Strahlung überlagert. Das Kennzeichen für diese Überlagerung ist die enorme Verkürzung der Belichtungszeit (bis auf wenige Sekunden), die eben durch die hohe Empfindlichkeit der photographischen Platten für Ultraviolett bedingt ist. Solche Aufnahmen erfordern außerdem eine andere Einstellung als die Fluoreszenzphotographien, und zwar muß der Tubus — ganz so wie bei Ultraviolettaufnahmen im durchfallenden Lichte (vgl. METZNER, 16) um einen bestimmten Betrag gehoben werden[3]).

Für unser Auge sind freilich die Unterschiede längst nicht so merklich, weil blaue und violette Farben für uns nur geringen Helligkeitswert besitzen. Man kann deshalb oft bei subjektiven Beobachtungen das Sperrfilter ohne wesentliche Änderung des Bildcharakters entfernen — erhält aber bei photographischen Aufnahmen mit und ohne Sperrfilter trotzdem ganz verschiedene Bilder! Dies wird an Hand der Aufnahmen noch genauer erörtert werden.

Wie ich schon erwähnte, muß man sich mit geringen Vergrößerungen begnügen und wird sie in der Regel auch als ausreichend finden. Ich habe die im folgenden besprochenen Aufnahmen durchweg mit Objektiv 3 (Leitz) und Okular 2 (Vergrößerung der Aufnahmen 32fach) aufgenommen. Die Platten müssen gut farbenempfindlich sein, da gelbe und grüne Töne häufig auftreten — und uns gegenüber den blauen Fluoreszenzfarben dann besonders leuchtend erscheinen. Ich habe verschiedene Plattensorten mit Erfolg benutzt, nenne aber besonders die „Color"-Platte von Westen-

[3]) Die Größe dieser Verstellung ist von der Farbenkorrektion des Objektivs abhängig und muß durch Tastversuche ermittelt werden, wenn Ultraviolettreflexionsbilder aufgenommen werden sollen.

dorp & Wehner (Köln) sowie „Tizian 1500“ (Lainer & Hrdliczka, Wien), die wegen ihrer hohen Empfindlichkeit am besten im Dunkeln entwickelt wird. Die Belichtungszeiten schwanken trotz höchstempfindlichen Plattenmaterials zwischen 15 und 60 Minuten[4]). Farbenaufnahmen sind wegen der Unempfindlichkeit der Farbrasterplatten unter diesen Umständen praktisch leider nicht ausführbar.

Für die Scharfeinstellung muß eine Klarglasscheibe mit Einstellupe verwandt werden, wenn man im Fluoreszenzlichte selbst einstellen will. Bei nicht sehr hellen Objekten gelingt das Einstellen auch erst nach einigen Minuten Dunkelaufenthalt, wenn die Empfindlichkeit des Auges genügend gesteigert ist. Bequemer ist es, bei dünnen Präparaten im weißen Licht einzustellen. Das gelingt übrigens auch bei dicken Präparaten im auffallenden Lichte, wenn man die Opalglaslampe vorübergehend zwischen Quarzlampe und Mikroskop bringt.

Die Präparate wurden — soweit es sich um Dünnschnitte handelt — in Wasser (seltener in Glyzerin) eingebettet und zur Entfernung störender Luftblasen unter der Luftpumpe entlüftet. Wegen der langen Belichtungszeiten wurde dann das Deckglas mit Wachs umrandet, so daß die Objekte nicht austrocknen konnten.

Besprechung einiger Beispiele.

Die folgenden Beispiele sollen einmal die Verbreitung und diagnostische Brauchbarkeit der Fluoreszenzerscheinungen bei Pflanzenteilen besser als reine Beschreibungen illustrieren, zum andern aber durch Gegenüberstellung mit Ultraviolettreflexionsbildern (wie sie bei fehlerhafter Methodik ungewollt entstehen können) die Erkennung von Irrtümern erleichtern. Aus diesen Aufnahmen ergeben sich aber außerdem noch interessante Aufschlüsse über die wechselnden Beziehungen zwischen Absorption, Reflexion und Fluoreszenz. Ich werde mich dabei auf pflanzliche Objekte beschränken, die ich aus eigener Anschauung am besten kenne. Zunächst mag eine kurze Übersicht der an Pflanzengeweben auf-

[4]) Bei Verwendung einer größeren Brennertype (etwa Analysenlampe) würde die Belichtungszeit voraussichtlich etwa auf die Hälfte verkürzt werden können.

tretenden Fluoreszenzerscheinungen vorangestellt sein — die sich in der Hauptsache auch mit den Beobachtungen von KLEMM (4) deckt.

Die meisten Fluoreszenzerscheinungen beobachtet man an den Zellwänden. Reine Zellulose fluoresziert allerdings nur sehr schwach — graublau bis schwach bräunlich. Dagegen leuchten verholzte Zellwände blau bis blaugrün, verkorkte Membranen intensiv hellblau auf, während Kutikula und kutinisierte Membranschichten leuchtend goldgelb bis grünlichgelb — seltener bläulich erscheinen. Helle rote Fluoreszenz zeigt bekanntlich das Chlorophyll der grünen Pflanzenteile; in seltenen Fällen leuchtet auch der Zellsaft schwach bläulich oder weißlich auf.

Nun zu unseren Beispielen[5]). Fig. 2, Taf. I zeigt zunächst als besonders einfachen Fall das Fluoreszenzbild eines nicht holzfreien Postkartenkartons. Die hellen gewundenen Fasern heben sich hellblau von dem mattgrünlich leuchtenden Untergrund ab. Wird das Sperrfilter entfernt, so ergibt sich das gänzlich abweichende Bild der Fig. 1 (Taf. I): das Reflexionsbild im Ultraviolett, bei dem alle Fasern gleichmäßig reflektieren. Die hellen Fasern der Fig. 2 sind nur mit Mühe aus dem Gewirr herauszufinden.

Fig. 3 und 4 der Taf. I stellen Aufnahmen der gleichen Stelle von der Unterseite einer Tannennadel *(Abies Veitchii)* dar. Die weißen Streifen, die sich schon makroskopisch sichtbar dort finden, sind durch Wachsauflagerungen hervorgerufen. Werden sie ohne Sperrfilter photographiert (also Reflexionsbild im Ultraviolett), so erscheinen sie ähnlich wie im auffallenden weißen Lichte wenig differenziert. Die Photographie mit Sperrfilter (Fig. 4) zeigt dagegen wie die Fluoreszenzbeobachtung hell (blau) aufleuchtende Stellen über den Spaltöffnungen, während die Wachsbeläge der Epidermiszellen matter erscheinen.

Fig. 5 und 6 sollen an einem besonders instruktiven Beispiel die verschiedene Fluoreszenzfähigkeit der Zellwände zeigen. Das Rindenparenchym der Iriswurzel (vergl. die Hellfeldaufnahme Fig. 5) fluoresziert überhaupt nicht, ebensowenig die Siebteile des Zentralzylinders. Die Wände der großen Gefäße und des etwas matter leuchtenden Markparenchymes erscheinen in verschiedenen

[5]) Die Aufnahmedaten sind in der Figurenerklärung gegeben.

grünlichblauen Tönen, während der Endodermisring sich leuchtend hellblau präsentiert und die C-förmige Verdickung sowie die Durchlaßzellen deutlich erkennen läßt.

Auf Tafel II sind zunächst Ultraviolettreflexionsbild und Fluoreszenzbild eines Querschnittes durch das Blatt von *Dasylirion* gegenübergestellt. Das Fluoreszenzbild ist recht bunt: Die verholzten Baststränge mit den eingebetteten Gefäßbündeln leuchten besonders stark auf; die Siebteile fluoreszieren nicht und erscheinen als schwarze Löcher darin. Die Kutikula begrenzt das Blatt nach beiden Seiten hin als feine hellgelbliche Linie — die übrige ziemlich dicke Epidermisaußenwand fluoresziert dagegen nur schwach. Deutlich ist ferner die Fluoreszenz der eingesenkten Spaltöffnungen (besonders an der Unterseite des Blattes), die durch die starke Kutinisierung bedingt wird. Das Parenchym in der Mitte des Blattes ist bläulich, während die chlorophyllhaltigen Partien zwischen den Baststrängen dunkelrot glühen (auf der Photographie freilich dunkel). Ausnahmsweise findet sich hier auch bläulichweiß fluoreszierender Zellsaft in einzelnen Zellen, die als helle Fleckchen in der Photographie erkennbar sind. Von all dieser Differenzierung ist im Ultraviolettreflexionsbild nichts zu erkennen. Lediglich die dünnwandigen assimilierenden Zellen heben sich dunkler gegenüber den übrigen gleichmäßig reflektierenden Zellwänden ab. Fast die gleichen Beobachtungen lassen sich an dem Querschnitt von *Phormium tenax* (Fig. 9 10, Taf. II) wiederholen. Hier ist dem Fluoreszenzbild eine Reflexionsaufnahme mit weißem Licht gegenübergestellt. Es treten im Fluoreszenzbilde wieder die verholzten Elemente der Gefäßbündel und die mächtig entwickelten Bastrippen hervor (die letzteren in der Vergleichsaufnahme dunkel!), während die Siebteile wieder dunkel sind. Hellgelb ist die Kutikula, schwächer leuchtend die hypodermalen Zellschichten der Blattoberseite. Die Zellwände des großzelligen farblosen Mesophylls sind ebenfalls schwach blau zu erkennen, während in den chlorophyllführenden Zellen der Blattoberseite wieder fluoreszierender Zellsaft vorhanden ist. Recht eindrucksvoll ist auch ein Querschnitt durch einen Sproß von *Equisetum hiemale* (Fig. 11 12, Taf. II). Die Kutikula der verkieselten Epidermis erscheint hier bläulich; hellblau hebt sich auch im Innern eine doppelte Punktreihe vom dunklen Hintergrund ab. Es ist die

doppelte Endodermis mit den Casparyschen Punkten, die in ihrem Verlauf auch die Gefäßbündel einschließt. Die verkieselten Membranen leuchten nicht, feurig rot sind aber wieder die grünen Gewebekomplexe — die freilich auf der Photographie kaum zu erkennen sind. Sie treten dafür in dem Reflexionsbilde (weißes Licht) um so deutlicher in Erscheinung.

Ganz besonders farbenprächtig ist ein Querschnitt durch den Wedelstiel von *Pteris longifolia* (Fig. 13/14, Taf. III) im Fluoreszenzmikroskop. Die Epidermis ist leuchtend gelb; dann folgt eine schwach bräunliche Schicht und der auch in der Photographie hell hervortretende Gürtel stark verdickter Zellen, der besonders nach innen zu (mit steigender Kutinisierung) intensiv gelb leuchtet. Die Zellwände des Gundgewebes zeigen einen schönen Goldglanz (den ich sonst nie so ausgeprägt antraf), während der eingebettete Leitgewebestrang wieder hellere Töne aufweist: Die Gefäße hellgrünlich, das umgebende kleinzellige Gewebe mit den Siebteilelementen mattbräunlich. Den Abschluß gegen das Parenchym bildet die Endodermis, deren radiale Wände hier als feine gelbleuchtende Punkte das Ganze wie eine Perlenkette einfassen[6]). Die Vergleichsaufnahme ohne Sperrfilter (Ultraviolettreflexionsbild, Fig. 13) zeigt schon auf den ersten Blick wesentliche Unterschiede: Alle Intensitätsverhältnisse sind geändert; die Zellwände erscheinen meist dunkler als der Inhalt. Besonders tritt aber das starke Reflexionsvermögen der Siebteilelemente hervor. — Die nächsten drei Aufnahmen zeigen einen Schnitt durch ein Weizenkorn, und zwar an der Furche. Zur Orientierung ist hier eine gewöhnliche mikrophotographische Aufnahme im durchfallenden weißen Licht (Fig. 15) beigegeben. Man erkennt die hier V-förmig verlaufende Samen- und Fruchtschale, daneben die helle Aleuronschicht und das stärkeführende Parenchym. Das Fluoreszenzbild ist eigenartig schön: Die Zellwände der Aleuronschicht strahlen in intensivstem Hellblau, während die Samen- und Fruchtschale außen gelb, nach innen zu bräunlich erscheint. Das Speicherparenchym fluoresziert nicht. Die Aufnahme ohne Sperrfilter trägt wieder ganz anderen Charakter. Hell ist hier nur das Speicherparenchym (in dem man bei genauer Betrachtung die Stärkekörner dunkel auf hellem

[6]) Die Endodermis ist in der Reproduktion leider wegen des Rasters nicht gut zu erkennen.

Grunde sieht); die Aleuronschicht reflektiert nur ganz schwach, die äußeren Partien überhaupt nicht.

Das letzte Bild ist die Fluoreszenzaufnahme eines trockenen Zweigquerschnittes von *Berberis vulgaris*, der schon makroskopisch ungemein intensive grünlichgelbe Fluoreszenz zeigt. Die Aufnahme zeigt, wie die direkte Beobachtung im Fluoreszenzmikroskop, daß diese Fluoreszenz hauptsächlich im Holz — hier besonders in der Umgebung der großen Gefäße und in den Markstrahlen lokalisiert ist, hier und da aber auch auf die Zellwände des Markparenchyms übergreift. Sie ist hier bedingt durch das Berberin, dessen Verteilung so am trockenen Objekt leicht zu studieren ist. In ähnlicher Weise kann auch die Lokalisierung anderer Alkaloide untersucht werden, die bei chemischen Methoden infolge von Diffusionsvorgängen oft nur unscharf erfolgen kann.

Überblicken wir die besprochenen Beispiele, so ergeben sich zwar gewisse Gesetzmäßigkeiten; wir sehen aber, daß anscheinend chemisch gleichartige Membranen doch recht verschiedene Farbtöne zeigen können. Das ist besonders auffällig bei kutinisierten Zellwänden und der Endodermis, bei denen man sich ja in der Regel mit dem Nachweis fettartiger Imprägnierungsstoffe begnügt. Hier kann — z. B. durch Vergleich mit den Fluoreszenzerscheinungen reiner Stoffe — die chemische Untersuchung wirksam unterstützt

Objekt	Absorption	Reflexion	Fluoreszenz
Zellulose	schwach	mittelstark bis sehr stark	kaum merklich
verholzte Membran	mittelstark	stark	sehr stark (blau bis grünlichblau)
verkorkte Membran	stark	mittelstark	intensiv blau
Kutikula und kutinisierte Membran	sehr stark	stark	intensiv gelb (selten bläulich)
Endodermis	stark	stark	intensiv blau (selten gelblich)
Chloroplasten	meist stark	schwach	je nach Chlorophyllgehalt mehr oder weniger intensiv rot

werden. Lehrreich ist ferner eine Zusammenstellung der Reflexions- und Fluoreszenzerscheinungen mit der Absorption langwelligen ultravioletten Lichtes, die aus Mikrophotographien im ultravioletten Lichte (vergl. METZNER, 16) erschlossen werden kann. In der folgenden Tabelle habe ich einige solcher Daten zusammengestellt.

Wie man sieht, geht die Fluoreszenzfähigkeit annähernd mit der Absorptionsfähigkeit parallel, während die Reflexion bei schwächer absorbierenden Objekten besonders stark zu sein scheint. Genauere Untersuchungen hierüber sollen noch ausgeführt werden.

Zusammenfassung.

Es werden einige relativ einfache Anordnungen zur Fluoreszenzmikroskopie im auffallenden Lichte beschrieben, bei denen ein Parabolspiegel als Beleuchtungsapparat dient.

Die Anordnungen eignen sich auch — besonders bei Verwendung einer Quarzlampe als Lichtquelle — zur Fluoreszenzmikrophotographie, deren Technik unter Hinweis auf mögliche Fehlerquellen besprochen wird. An einer Reihe von Beispielen wird auch die Beurteilung der Ergebnisse genauer erläutert. Weiterhin werden Angaben über die Herstellung von Reflexionsmikrophotographien im ultravioletten Lichte gemacht.

Literatur.

1. DANCKWORTT, P. W. Luminiszenzanalyse. Leipzig 1929, 2. Aufl.
2. HAITINGER, M., Ein Fluoreszenzmikroskop mit einfachen Mitteln. Biologia generalis (Wien), **6**, 125 (1930).
3. HEIMSTÄDT, O., Das Fluoreszenzmikroskop. Zeitschr. f. wiss. Mikr., **28**, 330 (1911).
4. KLEMM, O., Fluoreszenzerscheinungen im Pflanzenreich. Diss., Jena 1917.
5. KÖGEL, G., Über eine neue Vorrichtung zur Photographie von Fluoreszenzerscheinungen. Photogr. Korr., **64**, 12 (1928).
6. KÖGEL, G., Eine neue Ultraviolettbeleuchtungsvorrichtung zur Beobachtung der Fluoreszenz. Die chemische Fabrik, 55 (1928).
7. KÖGEL, G., Die äquimensurale Ultraviolett- und Fluoreszenzphotographie. Handbuch der biolog. Arbeitsmeth. (ABDERHALDEN), Abt. II, Teil 2, Heft 7 (Liefg. 258), 1979 (1928).
8. KÖHLER, A., Ein neues Beleuchtungsverfahren für mikrophotographische Zwecke. Zeitschr. f. wiss. Mikr., **10**, 433 (1893).

9. Lehmann, H., Das Luminiszenzmikroskop, seine Grundlagen und seine Anwendungen. Zeitschr. f. wiss. Mikr., **30**, 417 (1913).
10. Lenz, W., Die Fluoreszenz in der mikrochemischen Analyse. Zeitschr. f. analyt. Chemie, **54**, 27 (1915).
11. Metzner, P., Zur Kenntnis der photodynamischen Erscheinung. III. Biochem. Zeitschr., **148**, 498 (1924).
12. Metzner, P., Ein einfaches Fluoreszenzmikroskop. Zeitschr. f. wiss. Mikr., **45**, 51 (1928).
13. Metzner, P., Das Mikroskop. Leipzig und Wien (Deuticke), 1928.
14. Metzner, P., Über die Abbildung von Kanten und Flächen im auffallenden Licht. Zeitschr. f. wiss. Mikr., **46**, 215 (1929).
15. Metzner, P., Über einen Parabolspiegel für Beobachtungen im auffallenden Licht. Zeitschr. f. wiss. Mikr., **46**, 233 (1929).
16. Metzner, P., Über das optische Verhalten der Pflanzengewebe im langwelligen ultravioletten Licht. Planta, **10**, 281 (1930).
17. Naumann, H., Eine Einrichtung zur Beobachtung von Fluoreszenzerscheinungen. Bl. für Unters.- und Forschungsinstr., **3**, 21 (1929).
18. Stübel, H., Die Fluoreszenz tierischer Gewebe im ultravioletten Licht. Pflügers Arch., **142**, 1 (1911).
19. Wasicky, R., Das Fluoreszenzmikroskop in der Pharmakognosie. Pharm. Post, **46**, 877 (1913).

Tafelerklärung.

Tafel I.

Fig. 1: Postkartenkarton (nicht holzfrei); Ultraviolettreflexionsbild. Vergr. 32. Belichtungszeit 10 Sek.

Fig. 2: Fluoreszenzbild des gleichen Objekts. Belichtungszeit 30 Min.

Fig. 3: *Abies Veitchii.* Oberflächenansicht von der Unterseite der Nadel. Ultraviolettreflexionsbild. Vergr. 32, Belichtungszeit 12 Sek.

Fig. 4: Fluoreszenzbild des gleichen Objekts. Belichtungszeit 45 Min.

Fig. 5: Querschnitt durch die Wurzel von *Iris germanica.* Weißes Licht. Vergr. 32, Belichtungszeit 3 Sek.

Fig. 6: Fluoreszenzbild des gleichen Objekts. Belichtungszeit 60 Min.

Tafel II.

Fig. 7: *Dasylirion acrostichum.* Blattquerschnitt. Ultraviolettreflexionsbild (etwas zu tief eingestellt; vergl. Anmerkung 3, S. 83). Vergr. 32. Belichtungszeit 15 Sek.

Fig. 8: Fluoreszenzbild des gleichen Objekts. Belichtungszeit 55 Min.

Fig. 9: *Phormium tenax.* Blattquerschnitt. Auflichtbild im weißen Licht. Vergr. 32, Belichtungszeit 7 Sek.

Fig. 10: Fluoreszenzbild des gleichen Objekts. Belichtungszeit 40 Min.

Fig. 11: *Equisetum hiemale.* Querschnitt. Auflichtbild im weißen Licht. Vergr. 32, Belichtungszeit 10 Sek.

Fig. 12: Fluoreszenzbild des gleichen Objekts. Belichtungszeit 60 Min.

Tafel III.

Fig. 13: *Pteris longifolia*, Querschnitt durch den Wedelstiel. Ultraviolettreflexionsbild. Vergr. 32, Belichtungszeit 15 Sek.

Fig. 14: Fluoreszenzbild des gleichen Objekts. Belichtungszeit 45 Min.

Fig. 15: *Triticum sativum*, Querschnitt durch die Frucht. Weißes Licht. Vergr. 32, Belichtungszeit 5 Sek.

Fig. 16: Fluoreszenzbild des gleichen Objekts. Belichtungszeit 40 Min.

Fig. 17: Ultraviolettreflexionsbild des gleichen Objekts. Belichtungszeit 15 Sek.

Fig. 18: *Berberis vulgaris*. Sproßquerschnitt (trocken), Fluoreszenzbild. Vergr. 32, Belichtungszeit 35 Min.

Referate.

Bestimmung und Trennung des Titans mit Hilfe von o-Oxychinolin. Von R. BERG und M. TEITELBAUM. (Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Königsberg in Preußen.) *Ztschr. f. analyt. Chem.*, **81** *(1930), S. 1.*

o-Oxychinolin gibt mit Titansalzen einen orangegelben, kristallinen Niederschlag von der Zusammensetzung $TiO(C_9H_6ON)_2 . 2H_2O$. Es lassen sich noch 0·000017 g Ti in 5 cm^3 Lösung nachweisen, was einer Empfindlichkeit von 1 : 300.000 entspricht.

Zur Bestimmung des Ti wird die Fällung mit Oxychinolin in essigsaurer alkaliazetat- und tartrathaltiger Lösung durchgeführt, Verfasser geben dafür eine genauere Arbeitsvorschrift als Makromethode an und weisen auf die Anwendbarkeit des Verfahrens für Mikrobestimmungen hin. REIF.

Über die qualitative Bestimmung geringer Mengen Fluor in Silikatmineralien und Gesteinen. Von J. P. ALIMARIN. (Aus dem Petrochemischen Laboratorium des Instituts für angewandte Mineralogie und Metallurgie der Nichteisenmetalle in Moskau.) *Ztschr. f. analyt. Chem.*, **81** *(1930), S. 8.*

Verfasser verwendet zum Fluornachweis eine Reagenslösung, bezw. ein Reagenspapier ähnlich wie J. H. de BOER *(Chem. Weekbl.*, **21** *[1924], S. 404)*, bezw. F. PAVELKA *(Mikrochemie*, **6** *[1928], S. 10)*.

Herstellung der Reagenslösung:

Lösung I: 1 g $Zr(NO_3)_4$ wird in 250 cm^3 H_2O gelöst.

Lösung II: 1 g Alizarinrot wird in 100 cm^3 C_2H_5OH gelöst und die Lösung filtriert; zum Filtrat werden noch 150 cm^3 C_2H_5OH zugefügt.

Lösung I und II werden vor Gebrauch im Verhältnis 3 : 2 gemischt. Das Reagens soll violettrot gefärbt sein.

Herstellung des Reagenspapiers: Filtrierpapier (Schleicher & Schüll, Nr. 589) wird mit der Reagenslösung, die durch 2 bis 3 Tropfen HCl (D = 1·12) angesäuert wird, getränkt, an der Luft getrocknet und in einem orangegefärbten Glas aufbewahrt. Nachweis von Fluor: Ein Tropfen verdünnter HCl (1 : 20) wird auf das Reagenspapier gebracht, und nachdem er aufgesaugt ist, darüber ein Tropfen der Probelösung gebracht. Bei 0·00005 g Fluor auf 1 cm^3 Lösung tritt nach einigen Minuten ein gelber Fleck auf. Verwendet man statt des Zirkon-Alizarin-Papiers die Zirkon-Alizarin-Lösung, so wird die Empfindlichkeit der Reaktion bedeutend erhöht. Man verdünnt die Reagenslösung mit der 50fachen Menge H_2O und gibt zunächst 2 bis 3 cm^3 H_2O in ein Probierglas, säuert mit 2 Tropfen HCl (1 : 10) an und fügt tropfenweise soviel von dem Reagens zu, daß eine deutliche Violett-

färbung entsteht. In einer zweiten Eprouvette, welche die Probelösung von demselben Volumen wie das der Flüssigkeit im ersten Probeglas enthält, wird dann noch einmal soviel Säure und Reagens zugefügt. Die Grenzempfindlichkeit der Reaktion kann auf 0,00002 g auf 1 cm^3 geschätzt werden.

Um Fluor in Mineralien und Gesteinen nachzuweisen, wird die Probe mit Borsäureanhydrid vermischt und in einem schwer schmelzbaren Glasrohr das F als Borfluorid durch Ausglühen ausgetrieben. Im kühlen Teil des Rohres löst sich das Borfluorid im Wasser zu Borfluorwasserstoffsäure. In dieser Lösung wird F mittels des BOER'schen Reagens nachgewiesen. Das Erhitzen des Glasrohres erfolgt in einem Ofen aus feuerfesten Ziegeln, die genaue Versuchsanordnung ist im Original näher beschrieben. REIF.

Über eine neue empfindliche Reaktion auf Ammoniak. Von KONSTANTIN G. MAKRIS. (Aus dem Laboratorium für Pharmazeutische Chemie der Universität Athen.) *Ztschr. f. analyt. Chem.*, **81** *(1930), S. 212.*

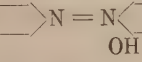
Prinzip: In einer Silbernitrat-Tannin-Lösung wird durch die geringsten Spuren NH_3 eine Reduktion des $AgNO_3$ bewirkt, es scheidet sich Ag aus.

Ausführung: Man imprägniert ein Wattebäuschchen mit einigen Tropfen des frisch bereiteten Reagens (5 cm^3 20%ige $AgNO_3$-Lösung und 1 cm^3 5%ige Tanninlösung) und bringt es oben an die Öffnung eines Proberöhrchens, worin sich ungefähr 1 cm^3 der zu untersuchenden Lösung und einige Tropfen KOH befinden. Das Rohr wird langsam erwärmt, und bald nach Eintritt des Siedens entsteht auf der Baumwolle eine glänzende Silberausscheidung. Bis 0·000005 g gasförmiges NH_3 können so nachgewiesen werden. REIF.

Tropfenmethode zum Nachweis von Anionen, welche die Zyangruppe enthalten. Von A. SCHAPOWALENKO. (Kiew, Polytechnisches Institut.) *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.*, **61** *(1929), S. 2101.* (Ref. in *Chem. Centralbl.*, **101** *[1930], II, S. 588).*

Gleichzeitig vorhandene Ferrozyan-Ferrizyan- und Rhodanionen können durch eine Tüpfelreaktion nachgewiesen werden. Filtrierpapier wird mit einer gesättigten $Pb(NO_3)_2$-Lösung und nachher mit der Probelösung getüpfelt und dann mit wenig H_2O behandelt. Das $Pb(NO_3)_2$ fixiert und trennt die Anionen; das unlösliche $Pb_2\,Fe\,(CN)_6$ bleibt in der Mitte des Fleckes; man erhält mit $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ Berlinerblau im Zentrum, Turnbullsblau und Rhodaneisen am Rande. Auf Zyanion wird in einer besonderen Probe mit Benzidin geprüft. REIF.

Die Verwendung von o-Dioxyazo-p-nitrobenzol zum Nachweis für das Magnesiumion. Von EDWARD WILLIAM ENGEL. (Universität Washington.) *Journ. Chem. Soc.*, **52** *(1930), S. 1812.* (Ref in *Chem. Zentralbl.*, **101** *[1930], II, S. 589.)*

Verfasser wendet das von K. SUITSU und K. OKUMA *(Journ. Soc. Chem. Ind., Japan. Suppl.* **29** *[1926], S. 132)* empfohlene o-, p-Dioxyazo-p-nitrobenzol NO_2 

in folgender Ausführungsform zum Magnesiumnachweis an. Die Probelösung wird in einem Porzellantiegel auf ein kleines Volumen oder

bis zur Trockene eingedampft, etwa 6n-NaOH zugesetzt und schließlich ein Tropfen der Reagenslösung. Es zeigt sich eine Blaufärbung auf den Teilen des Tiegels, die mit der magnesiumhaltigen Lösung in Berührung waren. Gießt man die Flüssigkeit aus dem Tiegel und spült zweimal mit Wasser, so wird die Färbung grün, verschwindet aber nicht. Es können noch 3.10^{-6} g Mg nachgewiesen werden. Ni gibt eine ähnliche Färbung, die aber beim Auswaschen rotbraun wird; bei Co bildet sich keine Färbung auf dem Porzellan, obzwar ein blauer Lack entsteht. REIF.

Leuchtreaktionen der Zinnhalogenide und ihre analytische Verwendung. Von E. SCHRÖDER und A. BALANDIN. (Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.) *Ztschr. f. anorgan. Chem.*, **189** *(1930), S. 258.*

Verfasser untersuchen die von SCHMATOLLA *(Chem. Ztg.*, **25** *[1901], S. 468)* angegebene Leuchtreaktion zum Nachweis von Sn. Zinnchloride geben blaues, Zinnbromide grünes und Zinnjodide gelbliches Leuchten. Es gelingt, diesen Zinnnachweis in einen Nachweis von Halogen umzukehren. Man fällt die Halogenionen in salpetersaurer Lösung mit $AgNO_3$ (um sie von den die Flammenreaktion störenden Alkalien zu isolieren), hüllt den gewaschenen und getrockneten Niederschlag der Silberhalogenide in Sn-Folie ein und erhitzt im Glührörchen bis zum Schmelzen. Das Sn setzt sich zu den entsprechenden Zinnhalogeniden um. Nach dem Abkühlen löst man in H_2O und verfährt wie bei der Zinnprobe; tritt ein blaues Leuchten auf, so ist Cl' nachgewiesen durch grünes Br', durch gelbes J'; ist es erst blau, dann grün, so ist Cl' neben Br' vorhanden. Zyanide und Rhodanide stören durch Verkohlung die Reaktion, Chlorate und Phosphate stören nicht. Auch organisch gebundenes Cl kann so nachgewiesen werden, z. B. bei $CHCl_3$ durch Versetzen mit Zinnbromid und Ausführung der Reaktion, es zeigt sich das blaue Leuchten des Zinnchlorids. REIF.

Über die Mikrobestimmung des Calciumions. Von A. ASTRUC und M. MOUSSERON. *Compt. rend. Acad. Sciences*, **190** *(1930), S. 1558.* (Ref. in *C. B. [1930]. II, S. 1255.)*

Zur Bestimmung in biologischem Material wird das $Ca^{\cdot\cdot}$ als $CaK_2[Ni(NO_2)_6]$ gefällt, der Niederschlag nach fünf Stunden zentrifugiert, mit Azeton- und Alkohol-Äther gewaschen und in H_2O gelöst. Nach Zugabe von NaOH, Al- und Zn-Pulver wird das gebildete NH_3 mit Wasserdampf destilliert und in der Vorlage titriert. Fehler 2% bei 1 mg Ca. REIF.

Zur Mikrobestimmung des Silbers in oligodynamischen Wässern. Von CARLA EGG. *Schweiz. medizin. Wochenschr.*, **59** *(1929), S. 84.* (Ref. in *Chem. Centralbl.*, **101** *[1930], S. 1256.)*

Nach Eindampfung größerer Wassermengen wird Ag durch Elektrolyse aus ammoniakalischer Lösung bestimmt. Die geringe Ag-Menge des kathodischen Niederschlages kann auch mit $\frac{n}{1000}$-Jodidlösung und p-Dimethylaminobenzaldehyd-rhodanin als Indikator titriert werden. REIF.

Zwei empfindliche Reaktionen zum Nachweis von Kupfer und einige Bemerkungen über die Rhodaninprobe auf Silber nach Feigl. Von J. M. KOLTHOFF. (Minneapolis, Universität.) *Journ. Americ. Chem. Soc.*, **52** *(1930)*, *S. 2222.*

Das p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin, das von F. FEIGL *(Ztschr. f. analyt. Chem.*, **74** *[1928]*, *S. 380)* als Ag-Reagens empfohlen wurde, ist sehr empfindlich, aber auch Quecksilber- und Kupfersalze geben eine Reaktion. Durch purpurviolette Färbung, bezw. Niederschlagsbildung mit Cuprosalzen können noch 0,1 mg Cu im Liter nachgewiesen werden. Die schwach saure Cu-(2)Lösung wird mit Zyankalium, bezw. Hydrasinsulfat zu Cu (1) reduziert und die alkoholische Reagenslösung zugefügt. S. G. CLARKE und B. JONES *(Analyst*, **54** *[1929]*, *S. 333)* geben einen anderen Cu-Nachweis: Die schwach saure Probelösung, die keine Chlorion enthalten darf, wird mit Ammonpersulfat oxydiert und nachher mit Dimethylglyoxim, Silbernitrat und Pyridin versetzt. Eine rotviolette Färbung zeigt Cu an, 0,1 mg Cu im Liter sind nachweisbar. Bei Verwendung von Kaliumperjodat als Oxydationsmittel braucht die Lösung nicht chlorfrei zu sein.

REIF.

Der Nachweis und die Bestimmung von kleinen Lithiummengen. Von EARLE R. CALEY. (Princeton, Universität.) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **52** *(1930)*, *S. 2754.* (Ref. in *Chem. Centralbl.*, **101** *[1930]*, *S. 1407.)*

In der Probe werden die Chloride von Li, Na und K mit Amylalkohol extrahiert und die Lösung mit einer 2%igen amylalkoholischen Lösung von Ammonstearat versetzt. Lithiumstearat scheidet sich ab, 1 Teil LiCl kann noch neben 25.000 Teilen KCl + NaCl nachgewiesen werden. Geringe Mengen Li können durch Vergleich der erhaltenen Trübung mit der einer Standardlösung auch quantitativ bestimmt werden. REIF.

Tropfreaktion auf Merkuroionen. Von N. A. TANANAJEW. (Kiew, Polytechnisches Institut.) *Ukrainski chemitschni Shurnal*, **5** *(1930)*, *S. 63.* (Ref. in *Chem. Centralbl.*, **10** *[1930]*, *II, S. 1581.)*

Auf Filtrierpapier wird ein Tropfen gesättigter $NaNO_2$-Lösung und in die Mitte des gebildeten feuchten Fleckes ein Tropfen der Hg-(1)Lösung gebracht. Es entsteht ein brauner Fleck ($2Hg \longrightarrow Hg + Hg^{\cdot\cdot}$). Die Reaktion ist für $Hg^{\cdot}$ spezifisch. Empfindlichkeitsgrenze 0,0002 mg Hg in 0,002 cm^3 Tropfenvolumen. In Gegenwart gefärbter Kationen (Cr, Fe, Co) sinkt die Empfindlichkeit. REIF.

Die Fällung von geringen Bleimengen als Bleichromat und ihre genaue kolorimetrische Bestimmung. Von B. JONES. (Cardiff, Dept. of Metallurgy Univ. College.) *Analyst*, **55** *(1930)*, *S. 318.* (Ref. in *Chem. Centralbl.*, **101** *[1930]*, *II, S. 1739.)*

Die saure Probelösung wird auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft und der Rückstand mit 8 Tropfen verd. HCl (1,1) und dann mit heißem H_2O versetzt. Nun gibt man 10 cm^3 zirka $\frac{n}{10}$ K_2CrO_4-Lösung dazu, macht schwach ammoniakalisch, säuert mit verd. CH_3COOH schwach an und kocht. Nach Abkühlung wird der Niederschlag von $PbCrO_4$ filtriert, mit 2%iger KNO_3-Lösung

ausgewaschen, in 10 cm³ HNO_3 (D = 1,2) gelöst und die filtrierte Lösung in ein Neßler-Glas auf 100 cm³ aufgefüllt. In einem zweiten Neßler-Glas werden 10 cm³ HNO_3 auf 100 cm³ verdünnt und zu beiden Lösungen je 5 cm³ einer essigsauren Diphenylkarbazidlösung gegeben. Die zweite Lösung wird mit eingestellter $K_2Cr_2O_7$-Lösung titriert und die Farbstärke beider Lösungen verglichen. Zu bemerken ist, daß ein Überschuß an CH_3COONH_4 die Fällung geringer Mengen von $PbCrO_4$ verhindert, bezw. $PbCrO_4$ löst. REIF.

Thiodiphenylkarbazid zum Nachweis von Magnesium. Von P. AGOSTINI. (Rom, Universität.) *Annali Chim. appl.*, **20** *(1930)*, *S. 235.* (Ref. in *Chem. Centralbl.*, **101** *[1930]*, *II*, *S. 1887.)*

Zur Probelösung werden zwei Tropfen einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von Thiodiphenylkarbazid und dann ein Überschuß von NH_3 zugefügt, es entsteht ein roter, gelatinöser Niederschlag, bezw. eine rote Färbung. Die Reaktion ist spezifisch für Mg, Empfindlichkeit 1 : 300.000. $S = C<^{NH \cdot NH \cdot C_6H_5}_{NH \cdot NH \cdot C_6H_5}$ (Bereitung des Reagens aus Phenylhydrazin und CS_2.) REIF.

Empfindlichkeit verschiedener Reagenzien für Spuren Schwefelwasserstoff. Von E. C. TRUESDALE. (Minneapolis, Universität.) *Ind. Engin. Chem. Analytical Edition*, **2** *(1930)*, *S. 299.* (Ref. in *C. B.*, **101** *[1930]*, *II*, *S. 2161.)*

Um Spuren von H_2S in Gasen mittels imprägnierter Papierstreifen nachzuweisen, bewährt sich am besten alkalische Bleiazetatlösung. Man löst 20 g krist. Bleiazetat in 100 cm³ H_2O und gießt diese Lösung langsam in eine Lösung von 25 g KOH in 200 cm³ H_2O. Das Gas wird aus einer Kapillare auf den mit der Reagenslösung imprägnierten Papierstreifen strömen gelassen. 1 Teil H_2S in 1,300.000 Teilen Luft gibt noch einen hellbraunen Fleck. REIF.

Hilfsmittel bei der mikroskopischen Charakterisierung verschiedener Teemischungen und ihrer Ersatzstoffe. Von A. NIETHAMMER. *Pharmaz. Zentralhalle*, **71**, *17 (1930).*

Als Hilfsmittel bei der mikroskopischen Untersuchung derartiger Produkte wird die Mikrogaskammermethode empfohlen. Die Apparatur besteht aus einem hohlgeschliffenen Objektträger, auf den ein kleiner Sublimationsring kommt, der mit dem Deckglase bedeckt wird. In die Höhlung des Objektträgers kommt ein Tropfen rauchender Salzsäure, deren Dämpfen das Objekt, das auf dem Deckglase in einem Tropfen Eisessig liegt, ausgesetzt wird. Farbstoffe in Blättern und Blüten geben häufig schöne Fällungen und auch Kristallbildungen. Versucht wurde die Reaktion an Tea sinensis, Hundsrosenblättern, Heidelbeerblättern, Weidenblättern, Ackersteinsamenblättern, Weidenröschenblättern, Erdbeerblättern (Dauer der Einwirkung in der Mikrogaskammer 20 Minuten). Ebenso wurden Lindenblüten, Wiesensalbei, Eibischwurzeln, Sennablätter geprüft. Zum Schlusse wird noch auf die Wichtigkeit der Pollenanalyse als Hilfsmittel zur Charakterisierung solcher Gemische hingewiesen.

A. MAYRHOFER.

Der mikrochemische Nachweis geringer Mengen von Arbutin und Ursen in Pflanzen. Von R. FISCHER und E. LINSER. *Archiv der Pharmazie und Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft*, **268**, *185 (1930).*

Um auch geringe Mengen von Arbutin in wenig Pflanzenmaterial (0,5 bis 1 g) nachweisen zu können, wird folgendes Verfahren empfohlen. Der Nachweis beruht auf der Spaltung des Arbutins, der Extraktion des erhaltenen Hydrochinons mit Äther aus der gepulverten Pflanze und Verarbeitung des Ätherextraktes in der seinerzeit bei Veronal und Kantharidin (FISCHER, Pharmaz. Monatsh., 195 [1927] und Arch. d. Pharmaz., 31 [1929]) geschilderten Weise. Der Arbeitsvorgang ist dabei folgender: 0,5 bis 1 g gepulvertes Material werden zur Spaltung des Arbutins mit 3- bis 4%iger HCl durchfeuchtet und durch 25 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, die Masse wird hierauf über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Das trockene Pulver wird nun zweimal in der Wärme mit 10 cm^3 Äther extrahiert, die vereinigten Auszüge werden über Chlorkalzium getrocknet, auf 3 cm^3 eingedunstet und diese Menge in dem in den oben zitierten Arbeiten beschriebenen Sublimationsröhrchen auf einen möglichst eng begrenzten Raum verteilt, bei mäßiger Wärme (nicht über 95°) abgedunstet. Die Sublimation des Hydrochinons aus dem Rückstande wird nun im Ölbade bei 110 bis 125° durchgeführt. Das Sublimat wird nach nochmaliger Reinigung durch Umsublimieren durch den Mikroschmelzpunkt und folgende Reaktionen identifiziert. 3%ige Eisenchloridlösung: schwarzblaue, gefiederte Nadeln, später dunkelblaue Massen; p-Nitrosodimethylanilin: gelbliche Kristallrosetten mit blätterartig verbreiterten Zweigenden; NH_3: gelbbraune Nadelbüschel, im Überschusse löslich; ammoniakalische Silberlösung: schwarze Nadeln. Die Versuchsergebnisse mit verschiedenen Pflanzen werden angegeben.

Zum Nachweis des Ursons (Ursolsäure) wird folgende Methode empfohlen. 1 bis 1,5 g fein gepulvertes Pflanzenmaterial wird mit etwa 20 cm^3 schwach salzsaurem Wasser 15 Minuten auf dem Wasserbade extrahiert, filtriert und getrocknet, hierauf zwei- bis dreimal mit je 10 cm^3 Äther bei schwacher Wärme ausgezogen. Die vereinigten Ätherextrakte werden nach dem Entwässern auf 3 cm^3 eingedampft, hierauf in der vorher beschriebenen Weise bei 100 bis 110° eingedunstet und der Rückstand bei 230 bis 250° der Sublimation unterworfen. Es entstehen meist prismatische Nadeln. Schmelzpunkt nach Reinigen mit Wasser und Umsublimierung 260 bis 262°. Zur weiteren Identifizierung wurde die Herstellung des Kalisalzes in folgender Weise durchgeführt: Die bei der Sublimation auf dem Deckglase erhaltenen Kristalle werden in 1 bis 2 Tropfen Äther gelöst, darauf wird ein mit einem Tropfen 15%iger Kaliumhydroxydlösung auf der Unterseite beschicktes Deckgläschen gelegt, so daß der KOH-Tropfen ganz von Äther umspült ist. Es entsteht an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten ein grauer, bei starker Vergrößerung aus feinsten Nadeln bestehender Niederschlag. Auch Sterinreaktionen (Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure tiefrotviolette Färbung, Trichloressigsäure beim Erwärmen violett) wurden zur Identifizierung herangezogen. Es werden die verschiedenen auf Urson untersuchten Pflanzen angegeben.

Der Nachweis des Arbutins und Ursons kann auch in einem Arbeitsgange durch fraktionierte Sublimation (zuerst bei 120°, dann bei 230°) des Ätherextraktrück-

standes durchgeführt werden. Dabei entstehen jedoch, da das Auskochen mit Wasser in diesem Falle entfallen muß, verunreinigte Ursonkristalle.

Bei Pirola umbellata und Pirola rotundifolia konnte bei der Sublimation (zwischen 95° und 110°) außerdem Chimaphillin als dichter Beschlag von goldgelben, stark gefiederten Nadeln erhalten werden (Schmelzpunkt 114°). Bei Pirola uniflora wurden bei 110° nadelförmige Beschläge erhalten, die wahrscheinlich mit den von P. Fürth aus der gleichen Pflanze erhaltenen Kristallen identisch sein dürften.

Als neue Arbutinpflanzen werden Pirola minor und Pirola media, als neue Ursonpflanzen Erica mediterranea, Erica carnea und Pirola minor angegeben. Chimaphillin wurde als neu in Pirola rotundifolia nachgewiesen.

A. Mayrhofer.

Über die Anwendung der Beckeschen Methode bei der pharmazeutischen Untersuchung von Chemikalien. Von P. Vande Vyvere. *Pharmac. Tijdschrift*, **5**, *65. und* **6**, *89 (1929).*

Nach einer kurzen Übersicht über die Methodik der Bestimmung des Brechungsvermögens von festen Körpern und die dabei zu beobachtenden wichtigsten Voraussetzungen der Kristalloptik und Anführung der darüber vorliegenden Literatur, speziell in pharmazeutischer Richtung, werden Beispiele, bei denen die Methode als pharmazeutische Identitäts- und Reinheitsprüfung auf rasche und bequeme Art durchführbar ist, besprochen.

Der einfachste Fall für derartige Untersuchungen sind Kristalle des regulären Systems, bei denen die Bestimmung des Brechungsindex auch mit einem gewöhnlichen Mikroskop durchgeführt werden kann. Es folgen in einer Tabelle die als Beispiele gewählten Brechungsindizes der Alkalihalogenide, nach der Höhe des Brechungsvermögens geordnet, nebst einer Auswahl der mit den verschiedenen Indizes übereinstimmenden Einbettungsflüssigkeiten. Die Ausführung der Bestimmung wird an Kaliumjodid z. B. in folgender Art durchgeführt: Ein sehr konzentrierter Tropfen einer Koliumjodidlösung wird auf dem Objektträger unter vorsichtigem Erwärmen zur Kristallisation eingedampft, nach dem Verdunsten des Wassers (bei hygroskopischen Substanzen sind besondere Vorsichtsmaßregeln, wie Aufbewahren im Exsikkator usw., notwendig) wird die Kristallform unter dem Mikroskop beobachtet. Die Kriställchen werden hierauf mit einem Gemisch von Methylenjodid und α-Monobromnaphthalin von demselben Brechungsvermögen bedeckt. In dem Falle, als die Brechungsindizes des Flüssigkeitsgemisches und der Kriställchen übereinstimmen, verschwinden unter dem Mikroskop die Konturen der letzteren, ist dies nicht der Fall, so kann mit Hilfe der Beckeschen Linie festgestellt werden, ob die Kriställchen stärker oder schwächer brechend sind als das Flüssigkeitsgemisch. In gleicher Weise werden die als KJ zu identifizierenden Kristalle untersucht. Analog kann die Bestimmung mit Kaliumbromid durchgeführt werden. Als Einbettungsflüssigkeit wird hier Anethol (eventuell Anisöl) empfohlen. Betont wird, daß feuchte Kristalle oder solche, bei denen zwischen Kristall und Flüssigkeit eine dünne Luftschichte vorhanden ist, für die Untersuchung unbrauchbar sind. Bezüglich der Genauigkeit der Bestimmung begnügt sich der Autor in der dritten Dezimale mit einer Fehlergrenze 0,003, da ohne Berücksichtigung der

Temperatur bei den verwendeten Flüssigkeiten im Temperaturintervall von 10° ebenfalls Schwankungen des Brechungsvermögens in dieser Höhe auftreten. Auf eine größere Genauigkeit wird auch deswegen kein besonderes Gewicht gelegt, da die anderen noch in Betracht kommenden Alkalihalogenide (NH_4-Salze, NaJ, NaBr, KBr) sich entweder bereits durch die Kristallform oder aber durch ein bedeutend höheres oder niedrigeres Brechungsvermögen unterscheiden lassen.

In umgekehrter Weise empfiehlt der Autor, das Brechungsvermögen von Flüssigkeiten (Fette, Öle, ätherische Öle) in Form von Grenzzahlen durch Verwendung von Sätzen verschiedener Glassorten in Splittern von bestimmtem Brechungsindex zu bestimmen.

Als Beispiele für die Untersuchung von Salzen auf Reinheit werden Gemische von KJ mit 5% KCl oder NaCl, KJ + KBr und NaCl + KCl angeführt. Im ersten Falle gelingt es, das Kristallgemenge durch Größe der Kristalle und das verschiedene Brechungsvermögen zu analysieren. Bei Gemischen KJ + KBr wurden Mischkristalle beobachtet, durch die Abweichung des Brechungsvermögens von reinem Kaliumjodid konnten aber auch in diesem Falle noch 2% KBr als Verunreinigung nachgewiesen werden. Das gleiche wie im ersten Falle gilt auch für Gemische von NaCl + KCl.

Zum Schlusse wird noch auf die Bestimmung der Brechungsindizes von doppeltbrechenden Substanzen mit Hilfe des Polarisationsmikroskops hingewiesen und werden die Brechungsindizes verschiedener Alkaloide und Alkaloidsalze angegeben.

Bezüglich genauerer Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

A. Mayrhofer.

Mikrochemische Reaktionen auf Hydrastin. Von M. Wagenaar. *Pharmac. Weekblad*, **67**, *58*.

Nach Angabe der Konstanten und der Löslichkeitsverhältnisse werden nachfolgende Reaktionen beschrieben. Die Ergebnisse seien hier nur schlagwortartig angeführt:

Sublimation: Sublimate tröpfchenförmig, nicht kristallisierend. Im Vakuum (3 cm) zuerst Tröpfchen, dann Kriställchen, positiv doppeltbrechend, gerade auslöschend.

Fällung mit Alkalien: Alkalien erzeugen tröpfchenförmige oder amorphe Fällungen. Borax erzeugt gerade auslöschende Stäbchen, bis 100 μ lang, positiv doppeltbrechend. Verreibungen mit Natriumbikarbonat in der fünften Dezimalpotenz geben gute Resultate.

Kaliumferrocyanid: in salzsaurer Lösung Nädelchen, zu Sternen gruppiert.

Brombromkalium: kleine, gelbe Kriställchen.

Pikrolonsäure: stark negativ doppeltbrechende Sternchen.

Es folgen in einer Tabelle die Angaben der Grenzverdünnungen und kleinsten erfaßbaren Mengen.

A. Mayrhofer.

Mikrochemische Reaktionen auf Berberin. Von M. Wagenaar. *Pharmac. Weekblad*, **67**, *77*.

Nach Angabe der allgemeinen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Brechungsindizes, Löslichkeitsverhältnisse) werden nachfolgende Reaktionen beschrieben.

Sublimation: Sublimate bei gewöhnlichem Druck tröpfchenförmig, bei vermindertem Druck (10 Minuten bei 90° und 3 cm Druck) entstehen zuerst Tröpfchen, daraus kleine Kriställchen, gerade auslöschend, negativ doppeltbrechend.

Aus löslichen Verbindungen kann Berberin durch Salze, die schwer lösliche Verbindungen geben, gefällt (ausgesalzen?) werden. Gelbe Nadelbündel und Sterne, gerade auslöschend, dichroitisch. Als Salze wären zu nennen: Chloride, Nitrate, Sulfate usw. Fällen mit Kaliumchlorat, Zufügen eines Tröpfchens Salzsäure und schwaches Erhitzen bewirkt Rotfärbung. Auch Säuren (besonders Salpetersäure, auch organische Säuren) können zur Fällung verwendet werden.

Kaliumwismutjodid: Rote Sterne, negativ doppeltbrechend. Aus einem Tröpfchen Chloralhydratlösung durch schwaches Erwärmen umzukristallisieren.

Jodjodkalilösung: Niederschlag aus Chloralhydrat umkristallisiert, bildet große (bis 300 μ) dunkel gefärbte Kristalle.

Brombromkalilösung: Kleine, rotbraune Kriställchen von Berberinperbromid.

Wenig charakteristische Niederschläge erzeugen Pikrinsäure, Pikrolonsäure, Kaliumferrocyanid, Kaliumferricyanid, Goldsalze und Platinverbindungen.

Es folgt eine Tabelle mit Angabe der Grenzverdünnungen und kleinsten erfaßbaren Mengen für die einzelnen Reaktionen.

A. Mayrhofer.

Mikrochemische Reaktionen auf Aconitin. Von M. Wagenaar *Pharmaceut. Weekblad*, **67**, 165.

Die allgemeinen Kennzeichen, wie Kristallform, Brechungsindices, Schmelzpunkt, Löschlichkeitsverhältnisse, sind kurz angegeben, nachfolgende Reaktionen werden beschrieben.

Sublimation: Amorphe, nicht kristallisierbare Beschläge. Fällung mit Alkalien usw.: Natriumbicarbonat, Ammoniumphosphat, Natriumborat, Natriumnitrit und Kaliumcyanid fällen sternförmige Kristallaggregate, 50 μ groß, gerade auslöschend, meist negativ doppelbrechend.

Silbernitrat: Fällt aus salpetersaurer Lösung ein schwer lösliches Doppelsalz, als gerade auslöschende, stark doppelbrechende Stäbchen; der amorphe Niederschlag mit ammoniakalischer Silberlösung wird durch schwaches Erwärmen in schöne Stäbchen und Sterne übergeführt.

Kaliumbichromat: Sterne, bestehend aus rechteckigen Platten, 300 μ lang, gerade auslöschend, negativ doppelbrechend.

Alkalijodid: Rhombische Blättchen, bis 250 μ lang, Auslöschung diagonal, positiv doppelbrechend. Spitzer Winkel 80°.

Alkalibromid: Kristalle wie vorher, bis 200 μ lang, positiv doppelbrechend.

Alkalichlorid: bei schwachem Erhitzen auch hier Kristalle wie vorher.

Ammoniumrhodanid: rautenförmige Kristalle, 200 μ lang.

Jodjodkalilösung: große, gelbe, wahrscheinlich durch Jod gefärbte Kristalle.

Brombromkalilösung: kleine Säulchen, zu sternförmigen Aggregaten gruppiert.

2%ige Kaliumpermanganatlösung: nach gelindem Erwärmen sternförmig gruppierte, langgestreckte, sechseckige Blättchen, 100 μ lang, gerade auslöschend, negativ doppelbrechend, purpurrot gefärbt, bis 100 μ lang.

Natriumperchlorat: in Substanz zur Akonitinsalzlösung gebracht, fällt aus gerade auslöschenden Stäbchen bestehende Kristallsternchen, bis 200 μ lang, negativ doppelbrechend.

In einer Tabelle folgt die Angabe der Empfindlichkeiten in bezug auf Grenzverdünnung und kleinste erfaßbare Menge. A. MAYRHOFER.

Eine Farbreaktion auf Zink und die Zusammensetzung des Niederschlages, der bei Einwirkung von K_4 Fe [CN]$_6$ auf Zinksalze entsteht. Von A. SCHACHKELDIAN. *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.*, **61**, *2217—20 (1929)*. (Timirasew-Technikum für Landwirtschaft, Saratow.) *(C. 1930*, **II**, *772.)*

Ein bis zwei Tropfen der angesäuerten Probelösung wird mit je 1 cm^3 Lösung *A* [0,25 *g* $CoSO_4$ und 3 *g* $MnSO_4$ in 100 cm^3 H_2O] und Lösung *B* [4 bis 5 *g* $K_4Fe(CN)_6$ in 100 cm^3 H_2O] versetzt. Die Mischung wird sorgfältig mit mehreren Kubikzentimetern etwas verdünntem H_2SO_4 (3 : 1) untergeschichtet. Bei Anwesenheit von Zink entsteht ein heller, grünblauer Ring. Erfassungsgrenze 0,00006 *g* Zn in 1 cm^3 Lösung.

Bei optimalen Konzentrationen zur Zinkbestimmung liegen im Intervall von 5 *n* bis *n*/30. Bei verdünnteren Zn-Lösungen muß man zu einer Bestimmung 0,5 bis 1 cm^3 Lösung nehmen. Die Reaktion wird durch Fe, Cu, Hg, Ni und Sn, wie auch durch Co, wenn seine Konzentration höher als $^1/_2$% ist, gestört.

Die beschriebene Reaktion auf Zink ist auf der Bildung eines komplexen Salzes begründet, welchem der Verfasser nach seinen Analysen die Formel $Zn_5Co[Fe(CN)_6]_3$ zuweist. EUGEN SCHILOW.

Eine Tüpfelmethode zum Nachweis von den Anionen, die CN-Gruppe enthalten. Von A. SCHAPOWALENKO. *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.*, **61**, *2101—2110 (1929)*. (Labor. anal. Chemie, Polyt. Institut zu Kiew.) *(C. B. 1930*, **II**, *588.)*

Die Anwendung einiger gewöhnlicher Reaktionen von $Fe(CN)_6'''''$, $Fe(CN)_6'''$, CNS' und CN' zum Nachweis dieser Anionen nach der Tüpfelmethode wird untersucht. Die drei ersteren werden durch Fe''', bezw. Fe'' nachgewiesen, für CN' ist die Benzidinprobe zu empfehlen. Ein Nachweis gelingt noch in folgenden Lösungen: 0,0001-*n* für $Fe(CN)_6''''$, 0,00001-*n* für $Fe(CN)_6'''$, 0,001-*n* für CNS' und 0,00001-*n* für CN'. Da die Benzidinprobe auf CN' nicht spezifisch ist, wird CN' in Form von gasförmigem HCN nachgewiesen.

Die Bestimmung wird folgendermaßen ausgeführt: Man bringt auf ein Uhrglas einen Tropfen der Probelösung und dann eine Messerspitze festes Natriumbicarbonat. Das Gemisch wird mit einem Stückchen Filtrierpapier bedeckt, das mit Kupfersalz und Benzidinacetat befeuchtet ist. Man bedeckt alles mit einem anderen Uhrglas und erwärmt gelinde. Bei Verwendung von Lösungen, die in bezug auf Cyanionen 0,001 bis 0,0001-*n* sind, erscheint nach ein bis zwei Minuten eine Blaufärbung. Die Befeuchtung des Fleckes mit Wasser verstärkt die Färbung.

Sind die Anionen $Fe(CN)_6''''$, $Fe(CN)_6'''$ und CNS' gleichzeitig anwesend, so muß man folgenderweise verfahren: Man befeuchtet Filtrierpapier mit einem Tropfen gesättigter $Pb(NO_3)_2$-Lösung und trägt darauf einen Tropfen der Probelösung auf. Beim Waschen des Fleckes mit wenig Wasser bleibt das unlösliche $Pb_2Fe(CN)_6$ in der Mitte zurück, während die löslichen Verbindungen von

$Fe(CN)_6'''$ und CNS' weiter diffundieren. Der Fleck wird dann kreuzweise einmal mit Fe'''-, andersmal mit Fe''-Lösung mittels einer Kapillaren durchgestrichen. Bei Anwesenheit der entsprechenden Anionen entstehen auf der Peripherie gefärbte Flecke von Turnbull's Blau, bezw. Eisenrhodanid, in der Mitte Berlinerblau. Die Befeuchtung des Fleckes mit 1 *n*-HCl verstärkt die Färbung.

CN'' bei Anwesenheit von $Fe(CN)_6''''$, $Fe(CN)_6'''$ und CNS' wird mit Benzidinprobe, wie oben angegeben, nachgewiesen.

Beim Nachweis der vorstehend angeführten Anionen in Gegenwart anderer Anionen ist zu beachten, daß die oxydierenden, bezw. reduzierenden Mittel den Nachweis beeinträchtigen. In Anwesenheit größerer Mengen anderer Anionen wird die Empfindlichkeit der Reaktionen auf $Fe(CN)_6''''$, $Fe(CN)_6'''$, CNS' und CN' im allgemeinen vermindert (Tabellen im Original).

EUGEN SCHILOW.

Zur Frage über Mikrojodometrie. Von R. W. TEIS. *Journ. Russ. phys.-chem. Ges., 62, 601—606 (1930).* (Chem. Labor. des Inst. für Arbeitsschutz, Moskau.)

Der Verfasser bestimmt die optimalen Konzentrationen der Jodlösung bei Mikrotitration von Br_2 mittels arseniger Säure, bezw. von Thiosulfat. Nach dem Verfahren von GEILMANN und HÖLTJE *[Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **167**, *118 (1927)]* werden die Streuungen der Ergebnisse um den Sollwert verglichen. Bei der Titration von 2 bis 0,5 cm^3 *n*/100-Brom-, bezw. Thiosulfatlösungen gibt *n*/500-Jodlösung die kleinste Streuung. EUGEN SCHILOW.

Die Bestimmung kleiner Mengen von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff in Luft bei gemeinsamer Anwesenheit. Von W. G. GUREWITSCH. *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.*, **62**, *III—119 (1930).* (Chem. Labor. Allukrainer Staatsinst. für Pathologie und Hyg. der Arbeit.)

Zur Absorption kleiner Mengen von SO_2 und H_2S in der Luft wird das zu prüfende Gas durch zwei Waschflaschen mit Glasfilterplatten durchgelassen, welche 5% Kaliumchloratlösung, bezw. ammoniakalische Wasserperoxydlösung (3 cm^3 konz. NH_3 + 47 cm^3 3% H_2O_2) enthalten. In der ersten Flasche wird SO_2 quantitativ zu Schwefelsäure oxydiert, während H_2S nur um etwa 4% seines Gehaltes vermindert wird. In der zweiten Flasche wird H_2S in Form von H_2SO_4 aufgefangen. In den Absorptionsflüssigkeiten wird H_2SO_4 wie gewöhnlich bestimmt. Die Methode ist an den Mengen von 0,60 bis 0,017 *mg* SO_2, bezw. 0,44 bis 0,0092 *mg* H_2S in 1 Liter Luft erprobt. Die Fehler erreichen 10% meistens nicht.

Der Verfasser hat festgestellt, daß eine Reaktion zwischen SO_2 und H_2S in sehr kleinen Konzentrationen so gut wie gar nicht vor sich geht.

EUGEN SCHILOW.

Über die Bestimmung kleiner Mengen des freien Nikotins in der Luft von Fabrikräumen der Tabakindustrie. Von A. J. BURSTEIN. *Hygiene der Arbeit (russ.) (1928)*, **5**, *3—47.* (Abt. des Allukrainer Instituts der Hyg. und Pathol. der Arbeit, Odessa.)

Das in der Luft befindliche Nikotin wird durch 1‰ H_2SO_4-Lösung sehr leicht quantitativ absorbiert. Beimengen von Pyridin werden nach dem Zusatz

eines Überschusses von Natriumacetat zu der sauren Flüssigkeit durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Zur Entfernung von Ammoniak hat die Methode von KOSUTANY sich gut bewährt. (Dreitägiges Stehenlassen der Absorptionsflüssigkeit mit Zusatz von Kalkmilch über konz. H_2SO_4. Zum qualitativen Nachweis geringer Nikotinmengen kann man sich der chemischen oder der biologischen Methoden bedienen. Zum Zweck des chemischen Nachweises ist es ratsam, nach Trennung von Pyridin und NH_3 die Absorptionsflüssigkeit auf ein kleines Volumen einzudampfen und das Nikotin mit Phosphorwolframsäure zu fällen. Empfindlichkeit der Reaktion: 1 : 500.000. Zum biologischen Nachweis muß man das Nikotin nach der Entfernung der begleitenden Basen mit Wasserdampf überdestillieren, dem Destillat die fixen Bestandteile der RINGER-Lösung zusetzen und die erhaltene Lösung mit einem Blutegelpräparat nach FÜHNER[1]) prüfen. Empfindlichkeit: 1 : 1,000.000 bis 4,000.000. Zur quantitativen Bestimmung von Nikotin ist die letztere Methode nicht geeignet.

Zu diesem Zwecke ist es am sichersten, nachdem die Nikotin begleitenden Basen abgetrennt sind, Nikotin mit Wasserdampf überzudestillieren und das Destillat in Gegenwart von Methylrot zu titrieren. Weniger vorteilhaft ist das Mikro-KELLER-Verfahren.

Es wurde festgestellt, daß die Luft der Fabrikräume der Tabakindustrie 0,008 bis 0,016 *mg* Nikotin im Liter enthält. Tabak gibt an die Luft Nikotin selbst in den Fällen ab, in denen er keinen äußeren Einflüssen, wie z. B. Erwärmen, unterliegt.

EUGEN SCHILOW.

Kolorimetrische Bestimmung des Phosphors und seiner Verbindungen in einem beliebigen Gasgemische. Von E. SELIWANOW. *Hygiene der Arbeit (russ.) (1928)*, **7**, *53—55*. (Abt. des Staatsinstituts für Arbeitsschutz, Moskau.)

Die kolorimetrische Methode von DENIGÈS mit Anwendung von Sulfomolybdänreagens (Compt. rend., **85**, 687, 777 [1927] zur Bestimmung der Phosphate wurde zur Bestimmung von gasförmigen Phosphorverbindungen in der Luft bei Anwesenheit von AsH_3, H_2S, SO_2 und dergl. angewandt. Die Gase werden in dem Gemische von $KMnO_4$, H_2SO_4 und Br_2 in Drechselflaschen aufgefangen. AsH_3 wird durch Reduktion der Flüssigkeit mit $Zn + H_2SO_4$ entfernt. In der zurückbleibenden Lösung werden Phosphat-Ionen durch Vergleich der blauen Färbungen mit den mittels bestimmten Gewichstmengen Na_2HPO_4 hergestellten Standards bestimmt. Es lassen sich noch 0,001 bis 0,002 *mg* P_2O_5 bestimmen.

EUGEN SCHILOW.

Die Bestimmung von Arsenverbindungen in beliebigen Gasgemischen. Von E. SELIWANOW. *Hygiene der Arbeit (russ.) (1928)*, **10**, *14—25*. (Phys.-Chem. Abt. des Staatsinstituts für Arbeitsschutz, Moskau.)

Der Verfasser hat die Methode von CRIBIER zur Bestimmung von Arsenverbindungen in Lösungen für die Analyse von Gasmischungen umgestaltet. Das arsenhaltige Gas wird in einem Gemisch von $KMnO_4$, H_2SO_4 und Br_2 absorbiert,

[1]) H. FÜHNER, Biochem. Ztschr., **92**, 355 (1918).

wobei AsH_3 zu Arsensäure oxydiert wird. Der Überschuß von $KMnO_4$ wird durch H_2O_2 zerstört und die Flüssigkeit mit $Zn + H_2SO_4$ behandelt. Man läßt den AsH_3 enthaltenden Wasserstoff über mit 5% $HgCl_2$-Lösung getränkte Papierstreifen durchströmen. Der Streifen wird dann in eine Kaliumjodidlösung eingetaucht, wobei an der Stelle, wo Arsen vorhanden ist, eine orangebraune Färbung von AsJ_3 erscheint. Der Gehalt an Arsen in der Luftprobe wird mittels Vergleichs der Dimension der Färbungszone auf dem Papierstreifen und einer Reihe Standardstreifen bestimmt.

Die Genauigkeit der Methode erreicht 0,0012 *mg* AsH_3. Qualitativ kann man noch 0,00016 *mg* AsH_3 nachweisen. Alle anderen bekannten Methoden stehen der Methode CRIBIER beträchtlich nach. EUGEN SCHILOW.

Die kolorimetrische Bestimmung von Anilin. Von A. W. PAMFILOW und M. W. ALEXEEWA. *Journ. angew. Chemie (russ.)*, **3**, *285—89 (1928)*. (Chem. Labor. des Inst. für Arbeitsschutz, Moskau.)

Die Verfasser kritisieren die Methode der kolorimetrischen Bestimmung von kleinen Anilinmengen von MINAEW, SWETLIAKOW und FROLOW (Journ. Ind. [russ.] 4, 840 [1927]). Diese Methode besteht wesentlich in der Diazotierung von Anilin, Kupplung des Diazoniumsalzes mit H-Säure und Kolorimetrieren der erhaltenen Lösung. Die Verfasser meinen, daß die Diazotierungsreaktion von Anilin in verdünnten Lösungen zu langsam vor sich geht und darum ihre Anwendung zu analytischen Zwecken kaum möglich ist. Die Kupplung mit H-Säure hat weiterhin den Nachteil, daß die Säure mit einem Überschuß von Bikarbonat sich violett färbt. Die Belegsanalysen sollen beweisen, daß die Ergebnisse der Methode von MINAEW, SWETLIAKOW und FROLOW schwankend und unsicher sind.

Zweckmäßiger wäre es, SCHÄFFER'sche Säure als die zweite Komponente zu nehmen, da diese eine eintonige Färbung gibt. Die Resultate sind jedoch auch in diesem Falle für verdünntere Anilinlösungen gänzlich unbrauchbar.

EUGEN SCHILOW.